N° d'ordre : 157

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MICHEL PEREYRE

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

ATTACHÉ DE RECHERCHES AU C. N. R. S.

1re Thèse - Recherches sur les réactions d'Hydrures Organostanniques avec des systèmes non saturés.

2me Thèse - Mise au point sur les Cinétiques de Polymérisation

Soutenues le Décembre 1965, devant la Commission d'Examen

MM. CALAS, Doyen, ... Président

VAN DER KERK, Professeur, Directeur de l'Institut T. N. O. UTRECHT ..... } Examinateurs

NORMANT, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris } Examinateurs

PACAULT, Professeur, Membre Correspondant de l'Institut } Examinateurs

VALADE, Professeur, ... } Examinateurs

1965

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DES SCIENCES

DOYEN HONORAIRE

M. BRUS

DOYEN

M. CALAS

PROFESSEURS HONORAIRES

MM.	DAURE	Recteur honoraire de l'Académie de Caen
M.	KASTLER	Professeur à la Sorbonne
	QUELET	Professeur à la Sorbonne
	PISOT	Professeur à la Sorbonne
Mle	JOSIEN	Professeur à la Sorbonne

PROFESSEURS

MM.	DANGEARD	Botanique
	GENEVOIX	Chimie biologique et Physiologie végétale
	MILLOUX	Calcul infinitésimal
	CAU	Physique expérimentale
	BRUS	Chimie
	AVEL	Zoologie et Physiologie animale
	ROUSSET	Physique générale
	ROGER	Mécanique rationnelle
	WEILL	Anatomie comparée et embryogénie
	DUFRESNOY	Mathématiques générales
	LAFON	Physiologie générale
	BOUNHIOL	Biologie animale
	SERVANT	Physique
	CALAS	Chimie organique
	GAY	Minéralogie
	PACAUT	Chimie physique
	SCHŒLLER	Géologie
	DAVID	Biologie végétale
	COLMEZ	Méthodes mathématiques de la physique
	CAMBAR	Biologie animale
	VIGNEAUX	Géologie
	PANOUSE	Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	ARZELIES	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	RIBEREAU-GAYON	Œnologie et chimie agricole
	RISS	Mathématiques
	GUIZONNIER	Physique
	HAGET	Zoologie expérimentale
	SEMIROT	Astronomie
	CHASTEL	Physique nucléaire
	HAGENMULLER	Chimie minérale
	ALLARD	Chimie
	CREAC'H	Biologie animale S.P.C.N.
	LOUDETTE	Mécanique physique
	PATY	Chimie
	BORDES	Préhistoire
MM.	SECHET	Botanique
	LAFARGUE	Physique (C.S.U. de Pau)
	BAGANAS	Mathématiques
	VALENTIN	Radioélectricité
	ENNOUCHI	Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	EYME	Botanique
	FRAINNET	Chimie organique
	RUAMPS	Physique électronique
	DESCHAMPS	Chimie (C.S.U. de Pau)
	HOARAU	Chimie physique
	LALANDE	Chimie appliquée
	MARCHAND	Chimie
	GOTTIS	Géologie dynamique
	LEMANCEAU	Chimie
	CLASTRE	Cristallographie physique
	BLONDEL	Mathématiques
	SOURISSEAU	Chimie M.P.C.-S.P.C.N.
	JOUSSOT-DUBIEN	Chimie M.P.C.-S.P.C.N.
	MAYER	Physique (C.S.U. de Pau)
Mle	FAURE-MURET	Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
Mle	LAFFITTE	Physique M.G.P.
MM.	ROCH	Physique
	LOCHET	Physique
	VALADE	Chimie organique
	VINDT	Biologie végétale
	REGNIER	Mathématiques
	DESTRIAU	Chimie
	PETIT	Physique corpusculaire
	CLIN	Géologie
	BARAUD	Chimie biologique
	EMBERGER	Géologie
	CARDO	Psychophysiologie
	SIMONOFF	Chimie physique
	BOTHOREL	Chimie
	CHARRU	Physique M.P.C.
	LASCOMBE	Chimie
	N.	Calcul infinitésimal

MAITRE DE CONFERENCES HONORAIRE M. de PUYMALY

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	BONASTRE	Chimie (C.S.U. de Pau)
	RIMPAULT	Mathématiques
	BARETS	Biologie animale
	GROMP	Chimie (C.S.U. de Pau)
	METTETAL	Biologie animale (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	BELLON	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	HARDY	Chimie
	BERTHE	Mathématiques (C.S.U. de Pau)
Mme	VINH MAU	Physique théorique
MM.	ROUSSEAU	Physique
	RIBEREAU-GAYON P.	Chimie organique
	PINEAU	Chimie minérale (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	DUBOST	Physique (C.S.U. de Pau)
	DUPUY	Physique (C.S.U. de Pau)
	MENNRATH	Physique
	LEVEQUE	Géologie approfondie
	ANDRE	Biologie générale
Mme	LEHMAN	Calcul des probabilités

CONSEILLER ADMINISTRATIF M. LLORENS

N° d'ordre : 157

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MICHEL PEREYRE

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

ATTACHÉ DE RECHERCHES AU C. N. R. S.

1re Thèse - Recherches sur les réactions d'Hydrures Organostanniques avec des systèmes non saturés.

2me Thèse - Mise au point sur les Cinétiques de Polymérisation

Soutenues le Décembre 1965, devant la Commission d'Examen

MM. CALAS, Doyen, ... Président

VAN DER KERK, Professeur, Directeur de l'Institut T. N. O. UTRECHT ..... } Examinateurs

NORMANT, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris } Examinateurs

PACAULT, Professeur, Membre Correspondant de l'Institut } Examinateurs

VALADE, Professeur, ... } Examinateurs

1965

TEX - 7, RUE LAGRANGE - BORDEAUX

A MES PARENTS

A Monsieur le Doyen Raymond **CALAS**

Professeur de Chimie Organique
à la Faculté des Sciences de Bordeaux

A Monsieur Jacques **VALADE**

Professeur de Chimie Organique
à la Faculté des Sciences de Bordeaux

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Bordeaux. Qu'il me soit permis d'exprimer à Monsieur le Doyen R. CALAS le témoignage de ma profonde et respectueuse gratitude pour l'accueil bienveillant qu'il m'a toujours réservé ainsi que pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Mon Maître, Monsieur le Professeur J. VALADE, a eu la charge de m'initier à la recherche. Il a été pour moi un guide et un modèle de tous les instants. Je tiens à l'assurer de ma plus sincère reconnaissance et de mon attachement dévoué tant pour la direction scientifique qu'il a assumée que pour les marques d'amitié et de confiance qu'il m'a toujours témoignées.

Messieurs les Professeurs G.J.M. VAN DER KERK et H. NORMANT, dont les travaux font autorité dans le domaine de la Chimie Organométallique, me font le très grand honneur de venir d'UTRECHT et de PARIS pour juger mon travail. Je les prie de bien vouloir croire à ma respectueuse reconnaissance.

Je tiens à adresser à Monsieur le Professeur A. PACAULT, Membre Correspondant de l'Institut, mes plus sincères remerciements pour avoir accepté de faire partie de mon Jury de Thèse.

J'ai toujours beaucoup apprécié l'aide et les conseils de Madame J. VALADE dans de nombreux domaines et tout particulièrement dans celui de la chromatographie en phase gazeuse. Qu'elle veuille bien trouver ici l'expression de ma gratitude pour la sympathie et l'amitié qu'elle m'a prodiguées.

Nombreux ont été ceux qui m'ont apporté leur concours en ce qui concerne la partie physicochimique ; je tiens à adresser un merci tout particulier à Mesdames A. MARCHAND et J. MENDELSOHN qui m'ont toujours fait bénéficier de leur aimable compétence.

Je dois également remercier tous mes camarades du Laboratoire de Chimie Organique pour leur présence et leur aide. Qu'il me soit permis de placer au premier rang d'entre eux mon excellent ami J.C. POMMIER dont les nombreuses et fructueuses suggestions m'ont été précieuses.

Enfin, je ne saurais oublier l'aide constante qui m'a été apportée par Mademoiselle A. DUCOS ; je la remercïe très sincèrement pour son efficacité et sa gentillesse.

I N T R O D U C T I O N

Bien que plus de cent ans se soient écoulés depuis la synthèse du premier composé organostannique par C. LÖWIG (1852) , le développement de cette branche de la chimie organométallique est cependant récent.

La mise au point de nouveaux modes de synthèse d'organostanniques simples, en particulier par voie directe, ainsi que la découverte de méthodes de préparation aisées des dérivés fonctionnels, ont très largement accru, depuis dix ans, les possibilités d'investigations dans ce domaine de la recherche pure et appliquée. Les hydrures organostanniques, du fait de leur grande aptitude réactionnelle, sont à la base de très nombreux travaux.

L'objet de nos recherches a été d'élucider le comportement de ces réactifs vis-à-vis de composés organiques possédant simultanément des fonctions non saturées de types différents : carbonyle et liaison éthylénique.

Dans la première partie de ce travail, nous examinerons tout d'abord les résultats de la fixation des hydrures de triorganoétain sur les liaisons éthyléniques ; nous envisagerons la préparation par cette méthode de nouveaux dérivés organostanniques fonctionnels : alcools et acétals ; l'hydrolyse de ces derniers conduit aisément aux cétones et aldéhydes stanniques correspondants qui seront utiles, par la suite, pour l'identification des mêmes composés obtenus par une autre voie. Puis, la réactivité des carbonyles, principalement vis-à-vis des hydrures de triarylétain , sera envisagée. La nature des réactions observées, leur stéréochimie et les conditions expérimentales les plus favorables seront déterminées.

En ce qui concerne les trialcoylstannanes, on sait qu'ils conduisent avec les carbonyles à des dérivés d'addition du type alcoxyétain. Nous observerons un résultat identique à propos de certaines cétones éthyléniques. Aussi, afin de permettre l'étude complète de ces composés d'addition, avons-nous réalisé leur synthèse par une voie nouvelle et recherché des réactions caractéristiques du chaînon Sn-O-C. Ces résultats font l'objet de la deuxième partie de notre exposé et sont indispensables à l'interprétation des cas plus complexes que nous envisagerons.

Nous aborderons, dans la troisième et la quatrième partie de notre mémoire, le problème de la compétition des deux pôles réactifs d'une même molécule vis-à-vis des hydrures de triorganoétain. Les cas des cétones éthyléniques non conjuguées, puis ceux des cétones éthyléniques conjuguées, seront envisagés successivement.

Pour les cétones γ-éthyléniques, les deux fonctions non saturées sont assez

indépendantes pour réagir distinctement l'une de l'autre. Nous étudierons l'influence de la structure de la molécule organique, du stannane utilisé et des conditions expérimentales sur la nature des produits formés.

Dans le cas des cétones α-éthyléniques, par contre, la conjugaison des deux fonctions va considérablement modifier leur comportement chimique vis-à-vis des stannanes. Nous examinerons, en premier lieu, les réductions occasionnées par l'hydrure de triphénylétain.

Le tributylstannane quant à lui conduit à des dérivés d'addition dont les structures seront attribuées par voie chimique et physicochimique (spectrographie infrarouge et surtout résonance magnétique nucléaire).

Enfin, leur synthèse par la méthode de transalcoxylation décrite précédemment et appliquée au cas des esters d'énols permettra d'apporter une nouvelle confirmation de leur structure. Cette étude fait l'objet de la cinquième partie ; elle a nécessité la mise au point préalable d'une méthode d'obtention des isomères cis et trans d'esters d'énols par voie organométallique, que nous décrirons en détail.

L'identité des dérivés obtenus tant par fixation d'hydrures de triorganoétain sur les cétones α -éthyléniques que par transalcoxylation des esters d'énols, permettra enfin de proposer un mécanisme général de l'action des hydrures organostanniques sur les systèmes conjugués étudiés.

Notre étude sera divisée de la manière suivante :

GENERALITES

Première Partie

REACTIONS D'HYDRURES DE TRIORGANOETAIN SUR DES DERIVES NON SATURES : ETHYLENIQUES FONCTIONNELS ET COMPOSES CARBONYLES

CHAPITRE I - Action des hydrures de triorganoétain sur les composés éthyléniques fonctionnels.
CHAPITRE II - Action des hydrures de triorganoétain sur les carbonyles cétoniques et aldéhydiques.

Deuxième Partie

SYNTHESES ET PROPRIETES NOUVELLES DES ALCOXYTRIALCOYLETAINS

CHAPITRE I - Sur la synthèse des alcoxytriorganoétains
CHAPITRE II - Nouvelle méthode de synthèse des alcoxytriorganoétains : Transalcoxylation au moyen des esters.
CHAPITRE III - Etude de la réactivité de la liaison SnOC

Troisième Partie

REACTIONS D'HYDRURES DE TRIORGANOETAIN AVEC LES CETONES ETHYLENIQUES NON CONJUGUEES

CHAPITRE I - Réactions de l'hydrure de triphénylétain avec des cétones γ-éthyléniques
CHAPITRE II - Réactions de l'hydrure de tributylétain avec des cétones γ-éthyléniques

Quatrième Partie

REACTIONS D'HYDRURES DE TRIORGANOETAIN AVEC LES CETONES ETHYLENIQUES CONJUGUEES

CHAPITRE I - Réactions de l'hydrure de triphénylétain avec des cétones α-éthyléniques.
CHAPITRE II - Réactions de l'hydrure de tributylétain avec des cétones α-éthyléniques

Cinquième Partie

DERIVES C- ou O- STANNIQUES : CONFIRMATION DE STRUCTURE ET MECANISMES D'OBTENTION

CHAPITRE I - Esters d'énols.
CHAPITRE II -- Transalcoxylation des esters d'énols par le méthoxytributylétain.
CHAPITRE III - Mécanismes d'obtention des dérivés C- ou O-stanniques.

G E N E R A L I T E S

TECHNIQUES GENERALES,

NOMENCLATURE ET MATIERES PREMIERES

I - TECHNIQUES GENERALES

A - DOSAGE DES ELEMENTS

1° - Etain

La plupart des méthodes décrites pour la détermination quantitative de l'étain dans les composés organostanniques font intervenir sa transformation à l'état d'oxyde d'étain stannique SnO_2 (en particulier (1), (2), (3)). Elles diffèrent principalement par le mode d'attaque de la substance et le choix de l'oxydant (4), (5).

L'oxydation par l'acide sulfurique concentré pur (5) nous a donné des résultats satisfaisants dans la plupart des cas. On pèse une quantité de 0 ,2 à 0,3 g de la substance à étudier dans un creuset de platine ou de quartz. Après avoir ajouté 1 à 2 ml d'acide sulfurique concentré, on laisse "digérer" pendant une heure, puis on chauffe au bain de sable. Le chauffage doit être très progressif afin d'éviter toute projection et poursuivi jusqu'à évaporation totale de l'excès d'acide sulfurique. Le résidu carboné est calciné à poids constant dans un four électrique.

L'opération totale nécessite à peu près une journée.

2° - Silicium

Il est également basé sur la transformation du silicium en silice par oxydation. Nous avons utilisé la méthode à l'acide sulfurique concentré en présence de quantités catalytiques de mercure (6).

3° - Halogènes

Les composés organostanniques halogénés directement à l'étain sont traités par une solution de soude N/2 ; après acidification par l'acide nitrique, la teneur en halogène est déterminée par la méthode de VOLHARD.

4° - Carbone et Hydrogène

Les évaluations ont été effectuées par le Laboratoire de Microanalyse du C.N.R.S. auquel nous adressons nos plus vifs remerciements.

B - CONSTANTES PHYSIQUES

Les densités et les indices de réfraction ont été systématiquement mesurés à 20° C.

Nous avons utilisé pour le calcul des réfractions moléculaires l'additivité des réfractions de liaison. Les valeurs des modules dans le cas des molécules purement organiques sont dues à K.G. DENBIGH (7), pour les liaisons faisant intervenir un atome d'étain, à R. WEST et E.G. ROCHOW (8), enfin dans le cas de composés organosiliciés à E. WARRICK (9).

Nous avons rassemblé, dans le tableau I, les valeurs les plus fréquemment utilisées.

Liaison	Module $ml.mole^{-1}$	Liaison	Module $ml.mole^{-1}$	Liaison	Module $ml.mole^{-1}$
C-H	1,69	Si-H	3,20		
C-C aliphatique	1,25	Si-Si	5,65	Sn-Sn	10,96
C-C aromatique	2,73				
		Si-C aliphatique	2,50	Sn-C primaire et nullaire	4,09
				Sn-C secondaire	4,24
				Sn-C tertiaire	4,88
		Si-C aromatique	2,56	Sn-C aromatique	3,54
C-O	1,51	Si-O	1,75	Sn-O	3,84
C-C.	6,53	Si-Cl	7,20	Sn-Cl	8,81
C-Br	9,37	Si-Br	10,20	Sn-Br	12,02
C=O	3,38				
C=C	4,16				
N-H	1,81				
O-H	1,73				

TABLEAU I

Réfractions de liaisons

C - CARACTERISATIONS PHYSICOCHIMIQUES

1° - Chromatographie en phase gazeuse

Cette technique d'analyse a été utilisée pour identifier les produits synthétisés par comparaison avec des échantillons de structure connue, et comme critère de pureté. Dans le cas de mélanges réactionnels complexes, nous avons également évalué par ce moyen la répartition des différents constituants en considérant les aires de pics correspondants.

Il a été quelquefois important, pour établir des bilans réactionnels, d'obtenir une évaluation très précise ; nous avons alors appliqué la méthode des mélanges étalons.

La précision des dosages effectués de cette manière est de l'ordre de ± 3 %.

Nous avons d'autre part fait appel à la chromatographie en phase gazeuse préparative. La pureté des fractions ainsi séparées a toujours été contrôlée par voie analytique.

La nature des colonnes, le gaz vecteur, ainsi que les conditions de pression et de température seront précisés dans notre exposé.

Les différents appareils utilisés sont décrits en appendice et mentionnés dans le texte par leurs abréviations : GRIFFIN et GEORGE (G. et G.), PERKIN ELMER 154 (P.E. 154), BECKMAN MEGACHROM (Mégachrom).

2° - Spectrographie infrarouge

Les spectres de routine ont été enregistrés au moyen des spectrographes Perkin Elmer (P.E.) "137" ou "237".

En ce qui concerne les études approfondies de structure, les dosages et les effets des solvants, nous avons disposé d'un appareil Leitz (L.) dont les caractéristiques figurent dans l'appendice.

3° - Résonance magnétique nucléaire

L'appareil que nous avons utilisé est un Varian A 60 fonctionnant à 60 mégacycles. Dans tous les cas, nous avons choisi le tétraméthylsilane comme référence interne. Sauf indications particulières, qui seront précisées dans l'exposé, les spectres ont été enregistrés en liquide pur.

II - COMPOSES ORGANOSTANNIQUES

A - NOMENCLATURE

Les chimistes travaillant dans le domaine des composés organiques de l'étain ont longtemps usé de la terminaison "stannane" pour nommer les produits qu'ils synthétisaient ou utilisaient, par analogie avec la nomenclature des composés organiques.

A l'heure actuelle, les composés organosiliciés sont toujours nommés d'une manière analogue (à partir du silane SiH_4), mais il en est tout autrement pour les dérivés organiques de l'étain.

On utilise généralement une nomenclature identique à celle de la chimie minérale basée sur l'élément "étain" qui rappelle ses propriétés métalliques même dans des combinaisons organiques. C'est le cas, par exemple, des halogénures organostanniques dont la liaison étain-halogène a un caractère fortement ionique, des composés du type R_3SnOH qui présentent des propriétés basiques très accentuées, ou même des dérivés possédant une liaison Sn-H qui ont plus d'un point commun avec les hydrures métalliques. De tels composés seront donc appelés halogénures, hydroxydes ou bien hydrures d'organoétain.

L'ancienne nomenclature est, cependant, souvent conservée quand il s'agit de dérivés qui présentent des liaisons Sn-H ou Sn-Sn.

Le tableau II donne quelques exemples de dénomination de composés organostanniques ainsi que de leurs homologues siliciés.

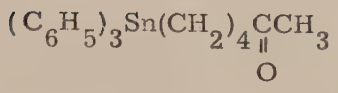
Composé	M = Etain	M = Silicium
$(C_4H_9)_4M$	Tétrabutylétain	Tétrabutylsilane
$(C_6H_5)_3MCl$	Chlorure de triphénylétain	Chlorotriphénylsilane
$(C_2H_5)_3MH$	Hydrure de triéthylétain (ou triéthylstannane)	Triéthylsilane
$\left[(C_4H_9)_3M\right]_2O$	Oxyde de tributylétain	Hexabutylsiloxane
$(C_6H_5)_3MOH$	Hydroxyde de triphénylétain	Triphénylsilanol
$(C_2H_5)_3MM(C_2H_5)_3$	Hexaéthyldiétain (ou hexaéthyldistannane)	Hexaéthyldisilane

TABLEAU II

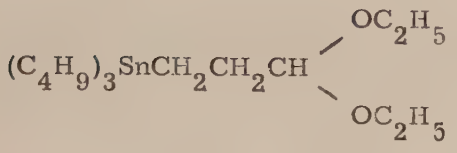
Nomenclature des composés organostanniques et organosiliciés

Dans le cas de composés organostanniques fonctionnels, la nomenclature que nous utiliserons découle des remarques précédentes.

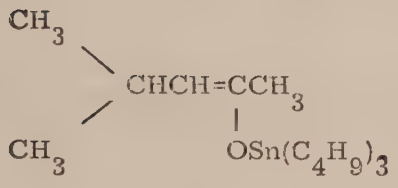
La numérotation des carbones d'une chaine sera effectuée à partir de l'atome d'étain.



(Hexylone-5) triphénylétain



(Diéthoxy-3,3 propyl) tributylétain



(Méthyl-4 pentène-2 oxy-2) tributylétain

B - CHOIX DES REACTIFS ORGANOSTANNIQUES

Avant de donner les raisons du choix des réactifs que nous avons utilisés, nous rappellerons brièvement que la plupart des composés organostanniques présentent une toxicité non négligeable. E. FRANKLAND (10) et les premiers chercheurs dans ce domaine ont failli être les victimes de leurs découvertes. Les accidents dramatiques dus à l'utilisation en thérapeutique de certains de ces composés freinent encore, à l'heure actuelle, leur utilisation industrielle malgré leurs intéressantes propriétés.

En règle générale la variation de toxicité est la suivante (11) :

$$R_3SnCl > R_3SnH > R_4Sn$$

avec un maximum pour R = Ethyle.

Dès le début de nos recherches, nous avons constaté une différence de réactivité assez marquée entre les dérivés alcoylés et arylés de l'étain. Cette observation nous a conduit à étudier concurremment, pour chaque type de réaction, le comportement de ces deux groupes de composés.

Si notre choix s'est porté tout naturellement sur les dérivés phenylés comme représentants des arylétains, différentes considérations nous ont guidé en ce qui concerne les alcoylétains. Nous avons écarté les groupements apportant une trop grande toxicité, c'est-à-dire les méthyles dangereux à cause de leur tension de vapeur élevée, les éthyles et les propyles. Les groupes heptyles et octyles ont été éliminés du fait des très hautes températures d'ébullition qu'ils entraînent.

Nous avons concilié ces différents points de vue en choisissant la série des dérivés n - butylés comme représentant des alcoylétains.

REMARQUES -

Les manipulations des organostanniques nécessitent cependant le plus grand soin et la plus grande propreté. Il faut, en particulier, éviter tout contact cutané, ce qui est réalisé par le port de gants en caoutchouc. Dans la mesure du possible, les opérations ont été effectuées sous une hotte bien ventilée.

En respectant ces quelques règles de prudence élémentaire, nous n'avons subi, au cours des manipulations, aucun trouble de caractère inquiétant. Seules quelques rares brûlures superficielles du type de celles déjà décrites dans la littérature (12), (13), sont à signaler.

C - MATIERES PREMIERES

1°/ *PREPARATION DES TETRAORGANOETAINS*

On peut citer 4 groupes importants de méthodes de préparation :

- l'action des halogénures d'alcoyle sur les alliages d'étain, méthode historique employée par A. CAHOURS et A. LADENBOURG sur les alliages étain-sodium (14), (15), mais récemment modernisée par l'emploi de mélange de composition
Mg_2Sn (16), (17).

- les méthodes dérivées de la réaction de WURTZ (17) :

$$SnCl_4 + 4RX + 8\ Na \rightarrow R_4Sn + 4\ NaCl + 4\ NaX$$

- les réactions des tétrahalogénures d'étain sur les trialcoylaluminium en présence d'un agent complexant (18 à 20).

- et surtout l'emploi des organomagnésiens (21 à 23) ou des organolithiens (24) : par exemple :

$$4\ RMgX + SnX_4 \longrightarrow R_4Sn + 4\ MgX_2$$

Cette dernière méthode, particulièrement intéressante au laboratoire, présente cependant l'inconvénient de conduire à des composés souvent souillés d'halogénures R_3SnX malgré l'emploi d'excès de réactif de GRIGNARD.

Le produit peut être purifié de façon satisfaisante par traitement avec une solution alcoolique de fluorure de potassium qui précipite alors R_3SnF formé (25), ou bien par passage d'ammoniac sec qui insolubilise le complexe R_3SnX, $2NH_3$ (26).

Nous avons choisi la synthèse par voie organomagnésienne pour préparer le tétrabutyl- et le tétraphénylétain.

a) Tétraphénylétain

A une solution éthérée de bromure de phénylmagnésium, préparée à partir de 785 g (5 moles) de bromobenzène et 120 g (5 at. g) de magnésium, on ajoute goutte à goutte 250 g (0,96 mole) de tétrachlorure d'étain anhydre en agitant constamment le mélange. L'addition est violente et, à son issue, on chauffe durant 4 heures au reflux de l'éther pour compléter la réaction.

On hydrolyse par l'acide sulfurique dilué jusqu'à dissolution complète des sels de magnésium. Le tétraphénylétain se présente sous forme solide en suspension dans le phase éthérée : il suffit alors de filtrer et de le reprendre dans le benzène chaud.

On isole ainsi 335 g de cristaux blancs (rendement 82 %).

F = 224-225°

Analyse	C %	H %	Sn %
calculé pour $C_{24}H_{20}Sn$	67,45	4,68	27,87
trouvé	67,01	4,62	27,44

b) Tétra- n-butylétain

De la même manière que précédemment, on utilise une solution magnésienne préparée à partir de 462,5 g (5 moles) de chlorure de butyle normal et 120 g (5 at. g) de magnésium, auquel on ajoute 250 g (0,96 mole) de tétrachlorure d'étain anhydre. Après hydrolyse par l'acide sulfurique à 10 %, on sépare la phase éthérée et on extrait les eaux à l'éther. Ces fractions réunies sont séchées sur Na_2SO_4. Par distillation, après élimination de l'éther sous vide, on recueille 283 g de tétrabutylétain (rendement 85 %, identique avec le bromure de butyle).

$E_{1,7}$ = 127° d_4^{20} = 1,0616 n_D^{20} = 1,4750

RM calculé pour $C_{16}H_{36}Sn$ 92,20

trouvé 92,02

Analyse	C %	H %	Sn %
calculé pour $C_{16}H_{36}Sn$	55,33	10,37	34,30
trouvé	54,77	10,25	33,87

2° / *PREPARATION DES HALOGENURES DE TRIORGANOETAIN*

De très nombreuses méthodes ont été décrites pour la préparation de tels composés (27). Il faut citer parmi celles-ci :

- l'action des halogènes (28 à 30) ou des hydracides halogénés (31), (32) sur les tétraorganoétains

- les réactions ménagées des organomagnésiens sur les tétrahalogénures d'étain

- la synthèse directe par action d'halogénures d'alcoyle sur de l'étain finement divisé (33 à 35).

Ces préparations conduisent généralement à des mélanges de mono, di et trihalogénures, même quand on emploie des quantités stoéchiométriques de réactifs.

La méthode la plus intéressante pour la synthèse des halogénures organostanniques est sans conteste la réaction de redistribution de K.A. KOCHESHKOV (36 à 39).

$$3R_4Sn + SnX_4 \longrightarrow 4R_3SnX$$

$$R_4Sn + SnX_4 \longrightarrow 2R_2SnX_2$$

$$R_4Sn + 3\ SnX_4 \longrightarrow 4RSnX_3$$

Il suffit d'utiliser des quantités de réactifs correspondant à l'une de ces trois réactions pour obtenir le produit désiré en excellent rendement et généralement peu souillé par les autres halogénures. Cette méthode, que nous avons employée pour préparer les chlorures de triphényl- et de tributylétain, présente en outre, l'avantage de n'entraîner aucune perte, le seul produit de la réaction étant l'halogénure organostannique.

a) Chlorure de triphénylétain

Un mélange de 240 g (0,562 mole) de tétraphénylétain et de 48 g (0,184 mole) de tétrachlorure d'étain anhydre est agité pendant 5 heures à la température de 200°. Tout le mélange passe rapidement sous forme liquide. Après refroidissement et reprise en masse, on réalise une extraction en continu par l'éther dans un appareil de KUMAGAWA. Le chlorure de triphénylétain est entraîné sélectivement alors que le tétraphénylétain insoluble reste dans la cartouche de l'extracteur. Après avoir chassé l'éther, on cristallise le produit dans l'alcool.

On obtient ainsi 212 g (rendement 74 %) de cristaux blancs de chlorure de triphénylétain.

F = 106 °

Analyse	C %	H %	Sn %	Cl %
calculé pour $C_{18}H_{15}ClSn$	56,03	3,89	30,87	9,21
trouvé	55,78	3,88	30,37	9,51

b) Chlorure de tributylétain

Dans ce cas le mélange de 522 g (1,50 mole) de tétrabutylétain et de 131 g (0,50 mole) de tétrachlorure d'étain est agité pendant une heure et demie à 220°. On laisse ensuite à température ambiante pendant 1 heure environ, puis on reprend le chauffage à 220° durant une heure et demie.

Cette technique opératoire permet d'éviter la décomposition thermique du chlorure de tributylétain (17).

Par distillation, on recueille une fraction de 607 g d'halogénure organostannique (rendement 93 %).

$E_{0,6} = 102°$ $\quad d_4^{20} = 1,2190$ $\quad n_D^{20} = 1,4933$

RM calculé pour $C_{12}H_{27}ClSn$	77,96
trouvé	77,64

Analyse

	C %	H %	Sn %	Cl %
calculé pour $C_{12}H_{27}ClSn$	44,24	8,29	36,56	10,91
trouvé	44,01	8,15	36,27	10,50

3° / *PREPARATION DES TRIORGANOSTANNANES*

Les premières préparations des triorganostannanes faisaient intervenir l'action, dans l'ammoniac liquide, du chlorure ou du bromure d'ammonium sur un dérivé sodé organostannique (40) :

$$R_3SnNa + NH_4X \xrightarrow{NH_3} R_3SnH + NaX + NH_3$$

L'emploi en 1947 de l'hydrure double de lithium et aluminium par A.E. FINHOLT (41), (42) a permis une obtention bien plus aisée de ces dérivés :

$$4R_nSnX_{4-n} + (4-n)\,LiAlH_4 \longrightarrow 4R_nSnH_{4-n} + (4-n)LiX + (4-n)AlX_3$$

Cette préparation est la plus employée actuellement bien que l'amalgame d'aluminium (43) et les hydrures de dialcoylaluminium (44), (45) aient été également proposés comme réducteurs.

Pour la synthèse du triphényl- et du tributylstannane, nous avons utilisé la méthode de A.E. FINHOLT telle qu'elle a été modifiée récemment par H.G. KUIVILA (46).

a) Triphénylstannane

Dans un appareil sec, protégé de l'humidité, où circule un lent courant d'azote, on place 38,5 g (0,1 mole) de chlorure de triphénylétain en solution de 150 ml

d'éther anhydre. Après refroidissement à 0°, on ajoute 1,6 g (0,04 mole) d'hydrure de lithium et aluminium, on agite 15 minutes à cette température, puis 3 heures à température ambiante.

On hydrolyse, extrait et sèche la phase éthérée sur sulfate de sodium. L'éther est éliminé et le triphénylstannane distillé sous vide au moyen d'une colonne très courte, en ayant soin de porter directement le produit à la température de 200°.

Dans ces conditions, malgré une légère décomposition en début de distillation, on récupère 28 g (Rdt 80 %) de triphénylstannane sous forme d'un liquide incolore et visqueux.

$E_{0,1} = 158\text{-}160°$

Analyse

	Sn %
calculé pour $C_{18}H_{16}Sn$	33,90
trouvé	33,76

Ce composé, particulièrement instable, ne peut être conservé et doit être utilisé immédiatement après sa préparation.

b) Tributylstannane

L'opération se déroule de la même manière que pour le triphénylstannane : en partant de 100 g (0,307 mole) de chlorure de tributylétain, 10 g (0,263 mole) d'hydrure de lithium et aluminium et 250 ml d'éther anhydre, après distillation, on obtient 72 g (Rdt environ 80 %) de tributylstannane.

$E_{0,7} = 80\text{-}82°$ $\quad d_4^{20} = 1,0964$ $\quad n_D^{20} = 1,4730$

Analyse

	C %	H %	Sn %
calculé pour $C_{12}H_{28}Sn$	49,48	9,62	40,89
trouvé	50,10	9,69	41,24

Bien qu'étant plus stable que son homologue triphénylé, le tributylstannane doit lui aussi être utilisé rapidement après sa préparation. Il est cependant possible de le conserver quelques heures sans qu'il se trouble, dans un rectificateur sous vide, après avoir chassé toute trace d'oxygène par un courant d'azote sec.

4° / PREPARATION D'ALCOXYTRIORGANOETAINS

Préparation du méthoxytributylétain

Les principales méthodes de synthèse des alcoxytriorganoétains seront exposées au cours de la IIème partie. Nous avons choisi, pour préparer le méthoxytributylétain la méthode de G.P. MACK et E. PARKER (47) : réaction du chlorure de tributylétain sur le méthanolate de sodium.

La solution de méthanolate de sodium dans le méthanol absolu, préparée à partir de 6,4 g de sodium et 100 ml de méthanol, est refroidie à 0°. On ajoute lentement, en agitant, 80 g de chlorure de tributylétain (0,245 mole) en solution dans 100 ml de méthanol absolu. A la fin de l'addition, on poursuit l'agitation pendant encore deux heures, puis on filtre rapidement le chlorure de sodium et on distille.

Le méthoxytributylétain est obtenu avec un rendement de 87 %. Il est exempt de produit chloré (test de BELSTEIN négatif).

$E_2 = 117°$ $\quad d_4^{20} = 1,1294$ $\quad n_D^{20} = 1,4738$

RM calculé pour $C_{13}H_{30}OSn$ 79,57

trouvé 79,77

Analyse

	C %	H %	Sn %
calculé pour $C_{13}H_{30}OSn$	48,64	9,35	37,01
trouvé	49,01	9,19	37,31

PREMIERE PARTIE

REACTIONS D'HYDRURES DE TRIORGANOETAIN SUR DES DERIVES NON SATURES :

ETHYLENIQUES FONCTIONNELS ET COMPOSES CARBONYLES

Le développement de la chimie des hydrures organostanniques est relativement récent.

La découverte d'une méthode simple de préparation de ces dérivés par réduction des halogénures organostanniques au moyen de l'hydrure double de lithium et d'aluminium (42), ainsi que les importants travaux réalisés sur les silanes homologues, sont responsables, à partir de la dernière décade, de l'essor de cette branche de la chimie organostannique.

De très nombreuses réactions chimiques faisant intervenir les hydrogénostannanes ont été découvertes (48), (49) et parmi celles-ci deux grands groupes peuvent être distingués pour leur importance :

- les réactions d'addition,
- les réactions de réduction.

1°) - Les réactions d'addition

Les hydrures organostanniques, et tout particulièrement les hydrures de triorganoétain, peuvent s'additionner sur des dérivés non saturés :

$$R_3SnH + A{=}B \longrightarrow R_3SnA\text{-}BH$$

Ainsi les fixations de stannanes sur des liaisons multiples telles que

$$\rangle C{=}C\langle \quad , \quad -C{\equiv}C- \quad , \quad \rangle C{=}N- \quad , \quad -N{=}N- \quad , \quad \rangle C{=}O$$

ont été réalisées (48).

Les additions sur les alcènes et les alcynes présentent un intérêt tout particulier : il est possible d'utiliser des dérivés éthyléniques ou acétyléniques fonctionnels et par là, de synthétiser des composés organostanniques fonctionnels souvent difficiles à obtenir par d'autres voies.

2°) - Les réactions de réduction

Elles correspondent, dans le cas des triorganostannanes, au schéma suivant :

$$R_3SnH + A\text{-}B \longrightarrow R_3SnA + BH$$

Notons principalement la réduction des composés du type R-X (X= halogène) en R-H, le passage de la fonction $-NO_2$ à la fonction $-NH_2$ et la réduction du groupe fonctionnel $\rangle C=O$ en $\rangle CHOH$. (49).

Dans cette première partie, après avoir rappelé les résultats déjà obtenus, nous examinerons successivement deux aspects particuliers de la réactivité des hydrures de triorganoétain : vis-à-vis de composés éthyléniques et carbonylés.

CHAPITRE I

ACTION DES HYDRURES DE TRIORGANOETAIN SUR LES COMPOSES ETHYLENIQUES FONCTIONNELS

I - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

A la suite des travaux de M.S. KHARASCH et de ses collaborateurs dans le domaine des additions radicalaires des polyhalogénométhanes aux oléfines (50), plusieurs groupes de chercheurs se sont penchés simultanément sur le problème de la réactivité des silanes vis-à-vis des dérivés insaturés (51), (52), (53). L'éclatante réussite de leurs expériences, et les développements qu'elles ont entraînés, suscitent les premiers essais en série organostannique : cependant les tentatives en présence de catalyseurs radicalaires tels que le peroxyde de benzoyle sont des échecs (54), (55). Dans ces conditions, en effet, le stannane est détruit avant de pouvoir réagir.

En 1956, G.J.M. VAN DER KERK et ses collaborateurs (56) décrivent pour la première fois l'addition d'hydrogénostannanes et notamment du triphénylstannane sur toute une série de dérivés éthyléniques dont la plupart sont activés par une conjugaison. Les auteurs obtiennent d'excellents rendements, en l'absence de tout catalyseur, par simple chauffage des réactifs :

$$R_3SnH + \rangle C=C \langle \longrightarrow R_3Sn-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$$

De telles additions ont lieu, le plus souvent, sur des composés dont la liaison éthylénique est en bout de chaîne. Quelques cas d'addition sur une liaison éthylénique dans la chaîne sont signalés, mais il s'agit alors d'une liaison fortement conjuguée

avec par exemple un groupe nitrile ou ester (57), (58). D'une manière générale, les hydrures de triarylétain sont plus actifs que les hydrures de trialcoylétain. L'emploi de divers catalyseurs tels que le platine sur carbone ou l'acide hexachloroplatinique (59) est inefficace. Cependant, de nombreuses réactions difficiles à réaliser par simple effet thermique, ont lieu, avec un très bon rendement, en utilisant des catalyseurs radicalaires.

En particulier, W.P. NEUMANN, utilisant l'azobis isobutyronitrile (60), (61), obtient facilement des fixations sur des éthyléniques non activés ; l'emploi de ce catalyseur permet en outre d'accélérer fortement les additions déjà obtenues par simple effet thermique et nécessite des températures de réaction moins élevées. Les additions d'hydrogénohalogénostannanes (R_2SnHX) (62), ainsi que les additions 1-4 sur des dienes conjugués (63) sont également décrites.

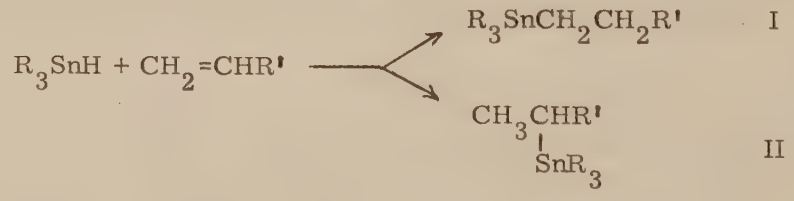
L'hyponitrite de benzoyle, le peroxyde de tertiobutyle, les esters méthylique et éthylique de l'acide azobis isobutyrique (61) et les alcoylaluminiums (64) sont également des catalyseurs très actifs.

Il faut enfin signaler les excellents résultats obtenus par irradiation ultraviolette (65), (66), (67), (68).

II - NATURE DES PRODUITS FORMES

1°) - Sens de l'addition

La fixation d'un hydrure organostannique sur un dérivé possédant une liaison éthylénique, peut, en principe, conduire à deux composés différents selon le sens de l'addition :



G.J.M. VAN DER KERK a montré sans ambiguité dans le cas de l'acrylonitrile, du styrène et de l'octène-1 (57),qu'il y a en fait formation de dérivés du type I. Ce résultat est général : l'atome d'étain se fixe sur le carbone terminal d'un dérivé possédant une liaison éthylénique en bout de chaîne. Si R' est un groupe fonctionnel, il sera séparé de l'atome d'étain par, au moins, deux carbones (position α exclue).

Peu d'exemples d'addition sur une liaison éthylénique non terminale ont été décrits ; ils correspondent à des composés fortement conjugués :

- Dans le cas du crotonate d'éthyle ou du nitrile crotonique, la fixation a lieu en β de la fonction :

$$R_3SnH + CH_3CH{=}CHX \longrightarrow CH_3\underset{\displaystyle SnR_3}{\underset{|}{C}}HCH_2X$$

- Par contre, le nitrile cinnamique (58), conduit à un dérivé d'addition dans lequel l'atome d'étain est en α de la fonction nitrile :

$$(C_3H_7)_3SnH + C_6H_5CH{=}CHCN \longrightarrow C_6H_5CH_2\underset{\displaystyle Sn(C_3H_7)_3}{\underset{|}{C}}HCN$$

Cet exemple est, à notre connaissance, le seul qui permette, avec cette méthode, la préparation de dérivés stanniques α-fonctionnels ; en série organosiliciée quelques exemples d'additions "anormales" conduisant à de tels dérivés, sont connus également (69), (70).

Enfin, des oléfines plus substituées telles que RR'C=CHR" ne semblent pas donner lieu à des réactions d'addition avec les hydrures organostanniques.

2°) - Cas des organostanniques fonctionnels

En principe, tous les dérivés organostanniques fonctionnels, dont la fonction n'est pas susceptible de réagir avec l'hydrogénostannane, peuvent être synthétisés par cette méthode. C'est le cas, en particulier, des groupes suivants :

$$-CN \ , \ -COOR \ , \ -CONH_2 \ , \ -OH \ , \ -OCOR \ , \ \text{etc...}$$

Par contre, la réaction des stannanes sur des fonctions telles que -X(halogène), -COOH, $-NO_2$, -SH etc... entre parfois en compétition avec l'addition sur la liaison éthylénique et la synthèse des organostanniques fonctionnels correspondants n'est plus possible.

3°) - Mécanisme

Les premiers auteurs ont envisagé l'hypothèse d'un mécanisme du type ionique ; en effet, les additions sont facilitées par la présence de substituants très polaires et l'addition d'hydroquinone est sans effet (59). Cependant, les résultats très satisfaisants obtenus en utilisant la catalyse par les générateurs de radicaux libres (azobis isobutyronitrile, peroxyde de tertiobutyle, rayonnement ultraviolet) permettent de penser, qu'au moins dans ces cas, un mécanisme radicalaire doit être retenu.

L'étude de la cinétique des réactions d'addition catalysées par l'azobis isobutyronitrile a été effectuée par W.P. NEUMANN (71) ; cet auteur a montré en particulier, que la réaction entre le styrène et l'hydrure de triéthylétain, est considérable-

ment ralentie par un inhibiteur de réaction radicalaire (galvinoxyle), alors qu'au contraire, l'addition d'azobis isobutyronitrile la rend immédiate et totale. Les mêmes résultats sont obtenus avec le crotonate d'éthyle ou le phénylacétylène. Un mécanisme radicalaire est donc vraisemblable ici, mais cela ne signifie pas pour autant que les additions réalisées par simple effet thermique sont aussi radicalaires. Il s'agit là d'une hypothèse qui demande vérification, d'autant que, tout récemment, il a été très élégamment montré que certains des produits de l'addition de stannanes sur des acétyléniques étaient justifiés par un mécanisme radicalaire, alors que d'autres voyaient leur origine en une attaque nucléophile du stannane (72).

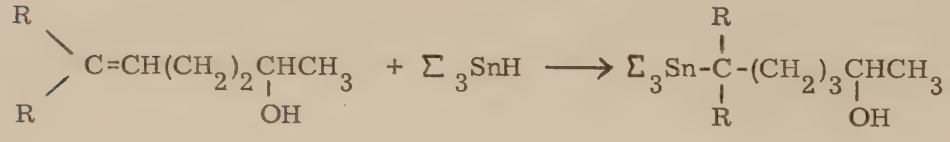
III - SYNTHESE DE NOUVEAUX COMPOSES ORGANOSTANNIQUES FONCTIONNELS

La réaction d'addition d'un hydrure organostannique sur une liaison éthylénique, ainsi que nous l'avons vu, constitue une méthode de choix pour la synthèse de composés organostanniques fonctionnels.

Nous allons donner de nouveaux exemples d'application de cette méthode à la préparation de quelques composés organostanniques possédant des fonctions hydroxyles ou carbonyles. Ces réactions ont été effectuées en vue de recouper la structure de produits obtenus par action des stannanes sur les cétones éthyléniques non conjuguées (IIIème partie).

1°) - Alcools -stanniques

Leurs synthèses ont été réalisées à partir d'hydrures organostanniques et d'un alcool γ-éthylénique.



Les préparations et les caractéristiques des alcools de départ figurent plus bas (p. 76).

a) (hydroxy-5 hexyl) triphénylétain

$CH_2=CH(CH_2)_2\underset{\underset{OH}{|}}{C}HCH_3$	0,057 mole	5,7 g
$(C_6H_5)_3SnH$	0,028 mole	10 g

Les réactifs sont chauffés neuf heures à 90° en atmosphère d'azote sec. Par distillation, on récupère 2,8 g d'hexénol n'ayant pas réagi. Le résidu se présente sous forme d'un liquide très visqueux que l'on cristallise dans l'éther de pétrole lourd. A côté d'une faible quantité d'hexaphényldiétain, on obtient 6,3 g (Rdt. 50 %) de très beaux cristaux incolores. Après une nouvelle cristallisation, (l'hydroxy-5 hexyl) triphénylétain F= 60° est identifié. Ses caractéristiques sont les suivantes :

Analyse

	C %	H %	Sn %
calculé pour $C_{24}H_{28}OSn$	63,86	6,21	26,34
trouvé	64,00	5,95	26,36

Sa structure est confirmée par son spectre infrarouge et par dosage de l'hydrogène mobile (méthode de ZEREWITINOFF).

b) (hydroxy-5 hexyl) tributylétain

$CH_2=CH(CH_2)_2\underset{\underset{OH}{\vert}}{CH}CH_3$	0,034 mole	3,4 g
$(C_4H_9)_3SnH$	0,034 mole	10 g

Le mélange est soumis à l'irradiation ultraviolette pendant neuf heures.

Après avoir récupéré une forte quantité d'hydrure de tributylétain n'ayant pas réagi, on sépare 3,5 g (Rdt. 30 %) :

$E_{1,8}$ = 161-162° d_4^{20} = 1,0870 n_D^{20} = 1,4851

RM calculé pour $C_{18}H_{40}OSn$	103,01	
trouvé	103,11	

Analyse

	C %	H %	Sn %
calculé pour $C_{18}H_{40}OSn$	55,24	10,23	30,43
trouvé	55,37	10,27	30,03

Il s'agit bien de l'(hydroxy-5 hexyl) tributylétain.

Nous avons tenté de réaliser de la même manière la fixation d'hydrures d'étain sur des alcools dont la liaison éthylénique est plus substituée : par exemple l'heptène-2 ol-6 et le méthyl-2 heptène-2 ol-6. Ces essais ont été infructueux.

2°) - Dérivés carbonylés organostanniques

La fixation d'un hydrure d'étain sur la double liaison d'une cétone ou d'un aldéhyde éthylénique est la première méthode de synthèse des composés carbonylés organostanniques qui vient à l'esprit. Cependant, l'obtention de tels dérivés par cette voie est rendue souvent très difficile et parfois impossible, les stannanes étant capables, comme nous le verrons, de réagir tant avec les liaisons éthyléniques qu'avec les carbonyles.

Pour pallier cet inconvénient, nous avons pensé masquer la fonction carbonyle, puis la régénérer après fixation de l'hydrure organostannique.

Après avoir vérifié que les stannanes ne réagissent pas sur les acétals, du moins dans nos conditions de réaction, nous avons réalisé leur addition sur des acétals éthyléniques.

L'hydrolyse en milieu légèrement acide respecte la liaison C-Sn et permet de régénérer les cétones et aldéhydes organostanniques (73).

$$CH_2{=}CH(CH_2)_n\underset{\underset{O}{\|}}{C}R \longrightarrow CH_2{=}CH(CH_2)_n\underset{\underset{R'O\ \ OR'}{/\ \backslash}}{C}R$$

$$CH_2{=}CH(CH_2)_n\underset{\underset{R'O\ \ OR'}{/\ \backslash}}{C}R \xrightarrow{\Sigma_3SnH} \Sigma_3Sn(CH_2)_{n+2}\underset{\underset{R'O\ \ OR'}{/\ \backslash}}{C}R$$

$$\Sigma_3Sn(CH_2)_{n+2}\underset{\underset{R'O\ \ OR'}{/\ \backslash}}{C}R \xrightarrow[H^+]{H_2O} \Sigma_3Sn(CH_2)_{n+2}\underset{\underset{O}{\|}}{C}R$$

Signalons que d'autres méthodes de synthèse de tels dérivés ont été décrites : action des magnésiens sur certains nitriles organostanniques (74) et addition de stannane sur l'allylacétylacétate d'éthyle suivie d'hydrolyse cétonique (75).

a) Préparation des acétals éthyléniques

Ils sont obtenus par action de l'orthoformiate d'éthyle, en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique, sur les cétones éthyléniques. On les sépare par distillation, après avoir neutralisé le mélange réactionnel au moyen d'éthanolate de sodium. Dans le cas de l'acroléine, la réaction est catalysée par une solution

de nitrate d'ammonium dans l'éthanol (76).

Les caractéristiques ainsi que les rendements d'obtention de ces produits sont réunis dans le tableau III.

Acétal	$E_{mm\,Hg}$	d_4^{20}	n_D^{20}	R M calculé	R M trouvé	Rdt %
Diéthoxy-2,2 hexène-5	$77°_{27}$	0,8563	1,4216	51,50	51,00	71
Diéthoxy-2,2 heptène-5	$96\text{-}97°_{22}$	0,8592	1,4288	56,13	55,78	62
Diéthoxy-2,2 méthyl-6 heptène-5	$108°_{28}$	0,8612	1,4343	60,76	60,51	70
Diéthoxy-1,1 propène-2	$123\text{-}124°_{765}$	0,8477	1,4010	37,61	37,26	80

TABLEAU III

Caractéristiques des acétals éthyléniques synthétisés

b) (Hexylone-5) triphénylétain

$CH_2=CH(CH_2)_2C(OC_2H_5)_2CH_3$ 0,052 mole 9 g

$(C_6H_5)_3SnH$ 0,028 mole 10 g

Le mélange est porté à 90° pendant neuf heures en atmosphère d'azote sec. L'excès d'acétal est distillé, le résidu est un liquide visqueux qui n'a pas cristallisé.

Ce produit mis en solution dans le toluène est soumis à l'hydrolyse pendant vingt et une heures au reflux, en présence de quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

Après extraction et séchage, on obtient par cristallisation dans le méthanol 7 g (Rdt. 55 %) d'un composé que son spectre infrarouge et son analyse permettent d'identifier à l' (hexylone-5) triphénylétain.

F = 70°

Analyse	C %	H %	Sn %
calculé pour $C_{24}H_{26}OSn$	64,14	5,79	26,50
trouvé	63,93	5,89	26,38

c) (hexylone-5) tributylétain

α) acétal stannique

$CH_2=CH(CH_2)_2C(OC_2H_5)_2CH_3$ 0,069 mole 12 g

$(C_4H_9)_3SnH$ 0,068 mole 20 g

Le mélange est soumis au rayonnement ultraviolet pendant neuf heures. Une distillation fractionnée permet d'obtenir :

1- E_{30} = 78° 2,8 g

2- $E_{0,8}$ jusqu'à 154° 2,4 g

3- $E_{0,8}$ = 154-155° 20 g

4- Résidu

La fraction 1 est constituée d'acétal n'ayant pas réagi.

La fraction 3 est identifiée par ses constantes au (diéthoxy-5,5 hexyl) tributylétain (Rdt. 65 %).

$E_{0,8}$ = 154-155° d_4^{20} = 1,0543 n_D^{20} = 1,4732

RM calculé pour $C_{22}H_{48}O_2Sn$ 123,52

trouvé 123,24

Analyse	C %	H %	Sn %
calculé pour $C_{22}H_{48}O_2Sn$	57,02	10,37	25,70
trouvé	56,34	10,03	25,94

β) Hydrolyse

12 g d'acétal stannique en solution dans le toluène sont hydrolysés en présence de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. L'hydrolyse, contrôlée par spectrographie infrarouge, est arrêtée au bout de six heures.

On obtient, après extraction à l'éther, séchage et distillation, 5,7 g (Rdt. 56%) d'une fraction dont les caractéristiques sont les suivantes :

$E_1 = 147°$ $\quad d_4^{20} = 1,0909$ $\quad n_D^{20} = 1,4815$

RM calculé pour $C_{18}H_{38}OSn$ 101,46

trouvé 101,57

Analyse	C %	H %	Sn %
calculé pour $C_{18}H_{38}OSn$	55,53	9,77	30,59
trouvé	55,15	9,50	30,43

Le spectre infrarouge confirme la structure de ce dérivé : (hexylone-5) tributylétain.

d) Tentatives de préparation des (méthyl-1 hexylone-5) triorganoétains et des (diméthyl-1,1 hexylone-5) triorganoétains.

Les essais se sont soldés par des échecs : il ne nous a pas été possible d'additionner les hydrures de triphényl- et de tributylétain sur les acétals éthyléniques correspondants : diéthoxy-2,2 heptène-5 et diéthoxy-2,2 méthyl-6 heptène-5.

e) (Propylal-3) tributylétain

α) acétal stannique

$CH_2=CHCH\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$ 0,068 mole 8,9 g

$(C_4H_9)_3SnH$ 0,068 mole 20 g

Après irradiation ultraviolette pendant neuf heures, la distillation permet d'isoler, à côté des réactifs récupérés, 21,4 g (Rdt. 74 %) d'un composé dont les caractéristiques sont les suivantes :

E_2 = 143-144° d_4^{20} = 1,0723 n_D^{20} = 1,4701

RM calculé pour $C_{19}H_{42}O_2Sn$ 109,54

trouvé 109,56

Analyse	C %	H %	Sn %
calculé pour $C_{19}H_{42}O_2Sn$	54,16	9,98	28,27
trouvé	53,45	9,94	28,19

Caractéristiques et spectre infrarouge permettent de l'identifier au (diéthoxy-3,3 propyl) tributylétain.

β) Hydrolyse

Nous avons réalisé l'hydrolyse, en milieu légèrement chlorhydrique, de 10 g du composé précédent en solution dans le toluène. Le mélange est maintenu au reflux pendant 15 heures. Après avoir extrait à l'éther, séché sur sulfate de sodium et éliminé l'éther, on distille sous pression réduite.

1- E_3 = 138° 2 g

2- Résidu 5,2 g

Fraction 1

Le spectre infrarouge indique la présence d'une bande νC=O vers 1710 cm^{-1}, ainsi que d'une vibration ν C-H aldéhydique vers 2700 cm^{-1}. De plus, une goutte de ce produit recolore le réactif de Schiff. Nous sommes donc en présence d'un aldéhyde stannique : le (propylal-3) tributylétain (Rdt. 24 %).

E_3 = 138° d_4^{20} = 1,1532 n_D^{20} = 1,4874

RM calculé pour $C_{15}H_{32}OSn$ 87,57

trouvé 86,60

Analyse	Sn %
calculé pour $C_{15}H_{32}OSn$	34,29
trouvé	34,63

Ce composé est cependant certainement impur comme nous l'ont montré les caractéristiques de la même fraction obtenue lors d'un autre essai, ainsi que l'accord médio-

cre entre les réfractions moléculaires calculées et trouvées.

Il ne fait cependant pas de doute que l'aldéhyde attendu se trouve en forte proportion dans cette fraction de distillation.

Résidu

L'important résidu de distillation se présente sous forme d'un liquide jaune visqueux. Il ne nous a pas été possible de le distiller sans décomposition.

Il est très vraisemblable que nous sommes en présence du (carboxy-2 éthyl) tributylétain provenant de l'oxydation de l'aldéhyde stannique.

Le traitement de ce résidu par un excès d'hydrure de lithium et aluminium permet d'obtenir, à côté de quelques gouttes de tributylstannane et d'un important résidu de distillation, une faible quantité d'un liquide ($E_{0,6}$ = 132-133°) qui se trouble rapidement.

Son spectre infrarouge est identique à celui d'un échantillon d' (hydroxy-3 propyl) tributylétain obtenu par addition de l'hydrure de tributylétain sur l'alcool allylique (77).

La formation d'un tel produit confirme la présence de (carboxy-2 éthyl) tributylétain dans les résidus d'hydrolyse de l'acétal stannique.

$$(C_4H_9)_3SnCH_2CH_2COOH \xrightarrow{LiAlH_4} (C_4H_9)_3SnCH_2CH_2CH_2OH$$

G.J.M. VAN DER KERK et J.G. NOLTES (75) avaient déjà signalé la forte instabilité de cet acide qui, par chauffage, conduit à du butane et à un polymère qu'ils considèrent comme le "sel interne" de formule

$$(C_4H_9)_2\overset{+}{S}nCH_2CH_2C\overset{-}{O}O$$

CHAPITRE II

ACTION DES HYDRURES DE TRIORGANOETAIN SUR LES CARBONYLES CETONIQUES ET ALDEHYDIQUES

I - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'addition du chloroforme sur les cétones était déjà connue depuis longtemps (78), quand en 1957, R. CALAS et N. DUFFAUT réalisent, pour la première fois, la fixation d'hydrogénosilanes sur les dérivés carbonylés (79).

Le silicochloroforme, par exemple, s'additionne aux cétones, sous l'influence des radiations ultraviolettes, en conduisant à un dérivé alcoxysilicié (à l'inverse de l'action du chloroforme qui mène à un alcool tertiaire) :

$$\rangle C{=}O + HSiCl_3 \xrightarrow{U.V.} \rangle CHOSiCl_3$$

En série organostannique, les hydrures peuvent réagir sur les cétones ou les aldéhydes, de deux façons différentes :

- réduction du carbonyle en alcool
- addition (analogue à celle décrite pour les hydrogénosilanes)

Nous envisagerons successivement les réactions de réduction, puis les réactions d'addition, suivant en cela l'ordre chronologique de leur découverte.

1°) - Réduction du carbonyle par les hydrures organostanniques

La première expérience faisant intervenir l'action d'un stannane sur un dérivé carbonylé est réalisée en 1958 par H.G. KUIVILA et O.F. BEUMEL Jr (80). La réaction entre le dihydrure de diphénylétain et la méthylvinylcétone ne conduit pas, comme les auteurs l'attendaient, à un dérivé d'addition. La réduction de la fonction cétone en alcool a lieu en une seule étape :

$$(C_6H_5)_2SnH_2 + CH_2{=}CHCCH_3 \longrightarrow (C_6H_5)_2Sn + CH_2{=}CHCHCH_3$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad O \qquad\qquad\qquad\qquad\quad OH$$

Le même comportement est observé vis-à-vis de l'aldéhyde cinnamique, de l'oxyde de mésityle, etc...

J.G. NOLTES et G.J.M. VAN DER KERK (81) décrivent, quant à eux, la réduction du carbonyle d'une cétone α-éthylénique par l'hydrure de triphénylétain :

$$2(C_6H_5)_3SnH + CH_2{=}CHCCH_3 \longrightarrow (C_6H_5)_3SnSn(C_6H_5)_3 + CH_2{=}CHCHCH_3$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad O \qquad\qquad\qquad\qquad\quad OH$$

Une telle réaction est inattendue : ces mêmes auteurs n'avaient obtenu aucune action sur le carbonyle en employant une cétone éthylénique non conjuguée (58) :

$$(C_6H_5)_3SnH + CH_2{=}CH(CH_2)_2CCH_3 \longrightarrow (C_6H_5)_3Sn(CH_2)_4CCH_3$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \|$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O \qquad\qquad\qquad\qquad\quad O$$

Nous verrons en fait, au cours des prochains chapitres, que ces deux dernières équations sont insuffisantes et ne représentent qu'un aspect limité des réactions.

Pour notre part, nous avons envisagé l'étude de l'action de l'hydrure de triphénylétain sur des cétones cyclaniques (82), (83).

Aucun dérivé d'addition du triphénylstannane n'a pu être isolé. La réaction observée correspond à l'équation :

$$2(C_6H_5)_3SnH + \diagdown\!\!\diagup C{=}O \longrightarrow (C_6H_5)_3SnSn(C_6H_5)_3 + \diagdown\!\!\diagup CHOH$$

Après avoir déterminé les conditions optimales pour la formation d'alcool, nous avons évalué la stéréospécificité de ce mode de réduction dans le cas des méthylcyclohexanones isomères. Les résultats relatifs à toutes ces expériences sont consignés plus bas dans l'étude expérimentale.

Parallèlement à nos propres travaux, H.G. KUIVILA a obtenu, en ce qui concerne la cyclohexanone et la méthyl-4 cyclohexanone, des résultats identiques (46). Depuis, cette réaction de réduction a été généralisée à une série d'hydrures d'aryl- et d'alcoylétain et à différentes cétones (84 à 87).

2°) - Addition d'hydrures organostanniques sur les carbonyles

L'emploi de catalyseurs (60), (65) permet d'isoler des dérivés d'addition du type alcoxyétain lors de la réaction entre les hydrures de trialcoylétain et les cétones ou aldéhydes.

$$R_3SnH + \diagdown\!\!\diagup C{=}O \xrightarrow{Cat.} \diagdown\!\!\diagup CHOSnR_3$$

La réduction de la cétone en alcool accompagne généralement la formation du dérivé d'addition qui apparaît, en réalité, en faible quantité même en l'absence de catalyseurs (65).

L'azobis isobutyronitrile (60), les radiations ultraviolettes (65), le chlorure de zinc (surtout dans le cas des cétones) (88), l'oxygène (87), le platine finement divisé (87) et les alcools (87) sont des catalyseurs d'addition très actifs.

Quel que soit le mode de catalyse envisagé (radiations ultraviolettes, $ZnCl_2$, H_2PtCl_6, platine sur charbon) nous n'avons jamais pu obtenir le produit d'addition de l'hydrure de triphénylétain sur une cétone. Les essais réalisés par d'autres chercheurs (87) ont également été infructueux.

Cependant W. P. NEUMANN signale avoir obtenu un dérivé d'addition en faisant réagir l'hydrure de triphénylétain sur l'aldéhyde salicylique (87). Le produit de la réaction est souillé par de l'hexaphényldiétain et n'a pas été purifié. La seule caractéristique rapportée est le dosage d'étain qui diffère pourtant de 10 % par rapport à la valeur calculée.

II - PARTIE EXPERIMENTALE

Nous décrirons les expériences que nous avons réalisées à partir de l'hydrure de triphénylétain et des cétones cyclaniques et donnerons les conditions expérimentales optimales pour la réduction dont nous considérerons l'aspect stéréochimique.

Les mécanismes réactionnels seront discutés à la fin du chapitre.

1°) - Action du triphénylstannane sur la cyclohexanone

$(C_6H_5)_3SnH$	0,028 mole	10 g
	0,028 mole	2,8 g

Les réactifs sont mélangés dans un appareil protégé de l'humidité et maintenu en atmosphère d'azote sec. On porte à 150° pendant cinq heures. Un solide se dépose lentement alors que le mélange vire au gris. Après refroidissement, le milieu réactionnel se solidifie partiellement.

On distille une fraction liquide E_{760} :155-158° (2,6 g). Le résidu solide est cristallisé dans le benzène : on obtient ainsi principalement l'hexaphényldiétain, accompagné de tétraphénylétain et d'étain métallique.

Au cours de la réaction, l'hydrure a disparu en totalité.

Caractéristiques de l'hexaphényldiétain :

F = 231-232°

Analyse	C %	H %	Sn %
calculé pour $C_{36}H_{30}Sn_2$	61,71	4,29	34,00
trouvé	61,55	4,28	33,71

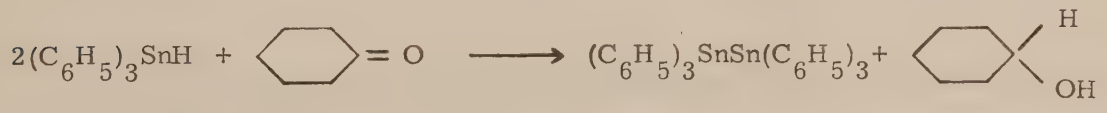
Etude de la fraction liquide

Son spectre infrarouge présente notamment, à côté de toutes les absorptions de la cyclohexanone, une bande caractéristique νOH.

La chromatographie en phase gazeuse confirme la présence de cyclohexanol et d'un peu de benzène. Nous justifierons un peu plus loin la présence de ce dernier produit.

Par évaluation quantitative, nous pouvons calculer un rendement de réduction s'élevant à 55 %.

L'équation réactionnelle s'écrit :



Comme on peut le voir, aucun composé d'addition n'est isolé.

2°) Action du triphénylstannane sur les méthylcyclohexanones

Dans des conditions expérimentales identiques à celles de l'essai précédent, nous n'isolons toujours pas de dérivés d'addition. La réduction du carbonyle intervient seule.

Les rendements globaux des réactions sont contenus dans le tableau IV.

Cétones	Réduction %
Méthyl-2 cyclohexanone	56
Méthyl-3 cyclohexanone	43
Méthyl-4 cyclohexanone	52

TABLEAU IV

Rendements de la réduction

3°) - Stéréochimie de la réduction

Les colonnes de chromatographie que nous avons utilisées (glycérol 30 %-célite) permettent facilement la séparation des cétones envisagées et des alcools stéréoisomères correspondants.

Dans le cas de la réduction des méthylcyclohexanones, on observe les pics des alcools cis et trans (fig. 1). Leur attribution a été effectuée par référence à des échantillons purs des différents stéréoisomères (89).

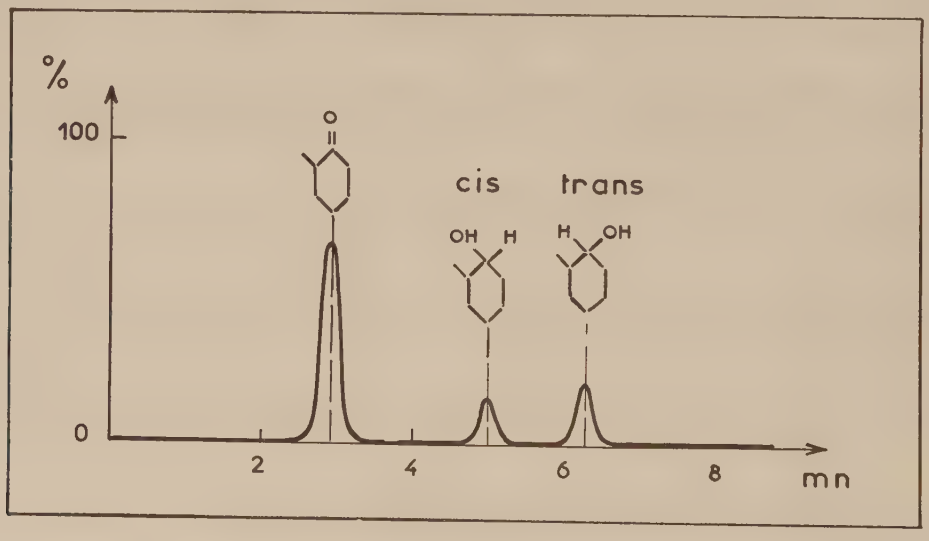


FIGURE 1 - Réaction de la méthyl-2 cyclohexanone avec l'hydrure de triphénylétain. Chromatogramme de la fraction cétone + alcool.
(G et G ; Colonnes glycérol 30 % - célite ; T = 104° ; Pressions mm Hg : E = 639, S = 560 ; débit azote : 1,8 l/h).

La détermination de la quantité de chaque alcool isomère, par intégration de la surface du pic correspondant, permet d'établir les bilans stériques des réactions. Ils sont rassemblés dans le tableau V.

Cétone	Alcool cis	Alcool trans
Méthyl-2 cyclohexanone	39	61
Méthyl-3 cyclohexanone	83	17
Méthyl-4 cyclohexanone *	19	81

TABLEAU V

Stéréochimie de la réduction des méthylcyclohexanones isomères

4°) Conditions optimales de réduction

Des expériences réalisées dans différentes conditions font ressortir l'augmentation des rendements en fonction de la température de réaction. Cependant, au-delà d'une certaine valeur de température, les rendements diminuent. Nous avons constaté qu'une élévation de température de réaction coïncidait avec l'augmentation de la quantité des produits parasites. C'est le cas en particulier pour le benzène que l'on retrouve à chaque fois dans les fractions liquides.

Envisageons par exemple, la réaction entre la méthyl-2 cyclohexanone et l'hydrure de triphénylétain (tableau VI).

Température °C	Durée (heures)	Réduction %	Quantité de C_6H_6 récupérée
100°	5	27	faible
150°	5	56	moyenne
200°	5	46	forte

TABLEAU VI

Réaction de l'hydrure de triphénylétain avec la méthyl-2 cyclohexanone. Influence de la température.

Le rendement maximum est atteint aux environs de 150°. (Notons que les variations de rendement s'accompagnent de légères modifications dans la distribution des alcools stéréoisomères).

Il semble par conséquent y avoir un lien direct entre l'abaissement de rendement pour les hautes températures et la décomposition thermique du stannane. Afin de le vérifier, nous avons chauffé à 150° pendant cinq heures un échantillon d'hydrure de triphénylétain. Nous observons une prise en masse progressive sans dégagement

* En effectuant la réaction à 100°, H.G.KUIVILA obtient 70% de méthyl-4 cyclohexanol trans (46)

gazeux. Le solide récupéré est essoré, lavé à l'éther et repris dans le benzène : il est constitué principalement de tétraphénylétain accompagné d'étain métallique et d'un peu d'hexaphényldiétain (oxydation du stannane).

La phase éthérée provenant de l'essorage contient une importante quantité de benzène.

Cette expérience permet d'interpréter la présence des divers produits de dégradation que l'on observe à côté des produits de la réduction.

Dès lors, on peut écrire une équation de décomposition analogue à celle qui a été envisagée pour certains hydrures de trialcoylétain (90).

$$2(C_6H_5)_3SnH \xrightarrow{T} (C_6H_5)_4Sn + Sn + 2C_6H_6$$

5°) - Résumé et conclusions

A la différence du triphénylsilane qui est capable de s'additionner sur un carbonyle

$$(C_6H_5)_3SiH + \diagdown C{=}O \xrightarrow{Cat.} \diagdown CHOSi(C_6H_5)_3$$

l'hydrure de triphénylétain conduit uniquement à une réduction :

$$2(C_6H_5)_3SnH + \diagdown C{=}O \longrightarrow (C_6H_5)_3SnSn(C_6H_5)_3 + \diagdown CHOH$$

Cette réduction directe est limitée par la stabilité du stannane qu'une température de réaction trop élevée tend à décomposer avant qu'il ne réagisse. Nous avons déterminé qu'un chauffage à 150° pendant 5 heures constitue les meilleures conditions expérimentales.

Du point de vue stéréochimique, on aurait pu attendre, du fait de la taille du réactif, une stéréospécificité importante. Il n'en est rien ; dans tous les cas, on observe simplement une prépondérance de l'alcool isomère le plus stable (bis-équatorial), c'est-à-dire trans pour les méthyl-2 et -4 cyclohexanones et cis pour la méthyl-3 cyclohexanone.

Le degré de stéréospécificité est sensiblement du même ordre que celui que l'on obtient avec des réducteurs plus classiques comme l'hydrure de lithium et aluminium, le borohydrure de sodium ou les hydrogénosilanes. (91), (92).

III - MECANISME DE L'ACTION DES STANNANES SUR LES CARBONYLES CETONIQUES ET ALDEHYDIQUES

Le mode d'action des stannanes sur les carbonyles semble très complexe et il est encore difficile d'avoir une idée exacte des mécanismes réactionnels.

Les catalyseurs efficaces sont de nature très variée (ioniques ou générateurs de radicaux libres) et laissent à penser que, suivant les cas envisagés, ils entraînent un mode de réaction différent.

De plus, en ce qui concerne les réactions de réduction, le problème se complique singulièrement par l'existence d'une réaction secondaire entre les dérivés d'addition et les hydrures organostanniques eux-mêmes (93), (94),

$$\diagdown\!\diagup CHOSnR_3 + R_3SnH \longrightarrow \diagdown\!\diagup CHOH + R_3SnSnR_3$$

dont les produits sont de même nature que ceux que l'on isole par réduction directe ; le problème de l'existence et de l'importance relative de cette dernière se pose donc.

Nous examinerons séparément les mécanismes permettant d'expliquer l'action des triaryl- et des trialcoylstannanes.

1°) - Trialcoylstannanes

Rappelons que dans ce cas, trois réactions sont observées :

$$\diagdown\!\diagup C{=}O + R_3SnH \longrightarrow \diagdown\!\diagup CHOSnR_3 \qquad (I)$$

$$\diagdown\!\diagup C{=}O + 2R_3SnH \longrightarrow \diagdown\!\diagup CHOH + R_3SnSnR_3 \qquad (II)$$

$$\diagdown\!\diagup CHOSnR_3 + R_3SnH \rightarrow \diagdown\!\diagup CHOH + R_3SnSnR_3 \qquad (III)$$

a) Mode d'action ionique

L'efficacité des catalyseurs ioniques comme le chlorure de zinc, ou même les alcools, et les métaux finement divisés, permet de penser que dans ces cas au moins la réaction d'addition (I) procède par un mécanisme ionique.

Les formes limites du dérivé carbonylé et la polarisation de la liaison SnH, sont en faveur d'une telle hypothèse :

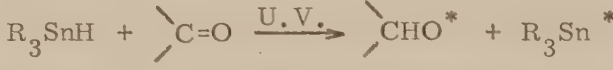
Il semble par contre beaucoup plus difficile d'expliquer la réaction de réduction directe (II) ou de scission (III) par un mécanisme ionique.

Cette dernière, en particulier, nécessite dans cette hypothèse, une action électrophile de l'hydrogène du stannane qui semble difficilement compatible avec les effets électroniques des groupes alcoyles portés par l'étain (95).

b) Mode d'action radicalaire

L'influence, lorsqu'on les emploie, de générateurs de radicaux libres ou même de radicaux (azobis isobutyronitrile, rayons ultraviolets, oxygène) est nettement en faveur de mécanismes radicalaires (87).

Etant donné que nous utilisons lors de nos travaux la catalyse par les radiations ultraviolettes, nous allons rappeler brièvement le mécanisme proposé dans ce cas par J.C. POMMIER et J. VALADE (86). Des considérations d'ordre stéréochimiques et cinétiques ont permis l'hypothèse, dans une première phase, de l'attaque du carbonyle par l'hydrogène conduisant à un radical intermédiaire :



Le composé alcoxystannique observé correspond à sa stabilisation.

Pour ce qui est de la réduction, ces auteurs ont montré que la réaction de scission de l'alcoxyétain par le stannane lui-même a lieu, mais qu'elle ne peut être totalement tenue pour responsable de la quantité d'alcool obtenue. Ils émettent alors l'hypothèse d'une stabilisation directe du radical intermédiaire par le stannane.

La prédominance de chacune de ces réactions est liée aux conditions expérimentales.

2°) - Triarylstannanes

Nous avons vu que malgré de très nombreuses tentatives, l'addition du triphénylstannane sur un carbonyle n'a jamais été réalisée sans ambiguité. Rappelons que la seule réaction observée est en accord avec l'équation :

Dans la plupart des cas, elle est provoquée par simple chauffage des réactifs, en l'absence de tout catalyseur. Aucun argument ne permet dans ces conditions de

préciser la nature des mécanismes qui interviennent. Quoi qu'il en soit, on peut penser par analogie, à la formation d'un intermédiaire triarylstannique d'addition dont la réactivité vis-à-vis du stannane présent serait accrue.

Deux arguments sont en faveur de cette hypothèse :

- tout d'abord la difficulté d'isolement des alcoxyétains arylés (96), liée à leur faible stabilité vis-à-vis de tous agents chimiques (et en particulier du stannane).

- d'autre part, outre cette grande réactivité, il faut noter que la nature du stannane à groupe aromatique est en faveur de ce type de réaction de scission :

$$\diagdown\!\!\diagup CHOSn(C_6H_5)_3 + (C_6H_5)_3SnH \longrightarrow \diagdown\!\!\diagup CHOH + (C_6H_5)_3SnSn(C_6H_5)_3$$

L'hydrogène du triphénylstannane étant meilleur réactif électrophile que celui du tributylstannane (à cause des effets attracteurs d'électrons des groupes phényles, qui tendent à décharger la liaison Sn-H) cette réaction sera beaucoup plus facile qu'en série trialcoylstannique.

Ceci est confirmé à la fois par une étude récente de la réduction des isocyanates (95) par l'hydrure de triphénylétain et par des résultats que nous avons obtenus au laboratoire à propos de la scission du méthoxytriphénylétain par le triphénylstannane : la réaction a lieu à froid et très facilement (96).

DEUXIEME PARTIE

SYNTHESES ET PROPRIETES NOUVELLES DES ALCOXYTRIALCOYLETAINS

Nous venons de voir qu'un hydrure organostannique, tel que le tributylstannane, peut s'additionner sur des liaisons éthyléniques et sur des carbonyles. Dans ce dernier cas, les produits que l'on obtient sont des alcoxyétains : ils possèdent un chaînon Sn-O-C.

Lorsque nous envisagerons les réactions des hydrures d'étain avec des cétones éthyléniques, nous verrons que souvent nous avons été amenés à isoler et à caractériser des composés de ce type.

Dans cette deuxième partie, nous rappelons tout d'abord les différents modes d'obtention de tels dérivés, puis nous proposons une nouvelle méthode de synthèse d'alcoxyétains. Nous utiliserons maintes fois ces préparations en vue de confirmation de structure. Enfin, nous envisageons la réactivité de divers composés comportant un enchaînement Sn-O-C vis-à-vis de réactifs polaires. Ces nouvelles réactions de scission seront constamment utilisées lors des prochains chapîtres en tant que méthodes de caractérisation des alcoxyétains provenant de l'addition d'un trialcoylstannane sur un carbonyle.

CHAPITRE I

SUR LA SYNTHESE DES ALCOXYTRIORGANOETAINS

A l'exception de quelques modes de formation particuliers, d'intérêt limité, une étude bibliographique indique assez peu de méthodes de synthèse des composés alcoxylés de l'étain, notamment des alcoxytrialcoylétains. Nous allons passer en revue les plus importantes d'entre elles.

I - ACTION D'UN HALOGENURE ORGANOSTANNIQUE SUR UN ALCOOLATE METALLIQUE (47), (97 à 100)

$$R_3SnX + R'ONa \longrightarrow R_3SnOR' + NaX$$

Cette méthode, dérivée de la réaction de WILLIAMSON, est certainement la plus utilisée et a fait l'objet d'un grand nombre de mémoires et de brevets.

II - ACTION D'UN OXYDE OU D'UN HYDROXYDE ORGANOSTANNIQUE SUR UN ALCOOL (101 à 104)

$$(R_3Sn)_2O + {}_2R'OH \longrightarrow 2R_3SnOR' + H_2O$$

$$R_3SnOH + R'OH \longrightarrow R_3SnOR' + H_2O$$

La réaction est possible grâce à l'élimination de l'eau par distillation azéotropique au fur et à mesure de sa formation.

III - ALCOOLYSE DES AMINES ORGANOSTANNIQUES (105 à 107)

$$R_3Sn\,N\,R'_2 + R''OH \longrightarrow R_3SnOR'' + R'_2NH$$

Cette méthode, moins générale, nécessite l'obtention d'amines organostanniques, mais s'est cependant avérée intéressante pour la préparation d'alcoxytriarylétains.

IV - FIXATION D'HYDRURES DE TRIORGANOETAIN SUR LES DERIVES CARBONYLES

$$R_3SnH + \begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix} \!\!>\!\! C{=}O \longrightarrow \begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix} \!\!>\!\! CHOSnR_3$$

Nous avons envisagé en détail cette réaction lors d'un chapître précédent.

V - TRANSALCOXYLATION D'ALCOXYETAINS AU MOYEN D'ALCOOLS (108)

$$R_3SnOR' + R''OH \rightleftharpoons R_3SnOR'' + R'OH$$

Si l'on a soin de choisir un alcoxyétain de départ dont le groupement alcoxyle est léger (CH_3O- ou C_2H_5O-), le déplacement de l'équilibre ci-dessus par élimination (distillation) d'un des alcools permet la préparation très rapide d'un nouvel alcoxyétain.

Nous décrirons une méthode de préparation du même type faisant intervenir un ester à la place de l'alcool.

CHAPITRE II

NOUVELLE METHODE DE SYNTHESE DES ALCOXYTRIORGANOETAINS : TRANSALCOXYLATION AU MOYEN DES ESTERS

I - INTRODUCTION

Nous venons de voir qu'une des méthodes couramment employée pour la préparation des alcoxytrialcoylétains consiste en un échange de fonction alcoxyle entre un alcoxyétain et un alcool.

Pour notre part, nous avons mis au point une nouvelle méthode de synthèse, déduite de la réaction précédente, à partir des esters organiques (109), (110) selon:

$$R_3SnOR' + R''COOR''' \rightleftarrows R_3SnOR''' + R''COOR'$$

La synthèse de l'alcoxyétain R_3SnOR''' est possible si l'on déplace l'équilibre vers la droite : il suffit pour cela de choisir un groupe R' qui conduise à un ester R''COOR' de température d'ébullition suffisamment basse pour permettre son élimination par distillation.

Avec les méthoxytrialcoylétains dont l'accès est aisé, si l'on a soin d'utiliser un ester R''COOR' de température d'ébullition suffisamment élevée par rapport à celle de $R''COOCH_3$ éliminé, la réaction est très rapide et conduit en partant des quantités stoechiométriques des réactifs, au produit attendu avec un excellent rendement.

Cependant, dans le cas où l'ester de départ et l'ester formé ont des températures voisines, il est difficile de séparer l'alcoxyétain, même si l'on emploie un excès de réactif.

Nous avons choisi le méthoxytributylétain comme base de synthèse de toute une série d'alcoxytributylétains $(C_4H_9)_3SnOR$.

II - PARTIE EXPERIMENTALE

1°) n-Butoxytributylétain

$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	0,031 mole	10 g
$CH_3COO\text{-}nC_4H_9$	0,050 mole	5,8 g

Les réactifs placés dans un ballon de Claisen sont soumis à la distillation sous pression athmosphérique.

L'acétate de méthyle (caractérisation par chromatographie) formé dans la réaction distille à 56-57°.

On sépare ensuite une fraction intermédiaire correspondant à l'acétate de tributylétain.* On isole enfin 8,5 g de butoxytributylétain (Rdt. : 76 %) dont les caractéristiques sont les suivantes :

$E_{1,4}$ = 137-138° d_4^{20} = 1,0819 n_D^{20} = 1,4690

RM calculé pour $C_{16}H_{36}OSn$	93,46
trouvé	93,36
Analyse	Sn %
calculé pour $C_{16}H_{36}OSn$	32,73
trouvé	32,83

Ces constantes physiques sont en accord avec celles qui sont signalées dans la littérature (97).

2°) t-Butoxytributylétain

$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	0,093 mole	30 g
$CH_3COO\text{-}tC_4H_9$	0,569 mole	66 g

De la même manière que précédemment, on obtient 24 g de t-butoxytributylétain (rendement : 70 %).

*L'acétate de tributylétain que l'on retrouve dans la plupart des réactions que nous décrivons, provient vraisemblablement de la réaction du méthoxytributylétain avec l'acide acétique contenu dans l'ester organique utilisé.

$E_{0,4}$ = 98-99°	d_4^{20} = 1,0820	n_D^{20} = 1,4668
RM calculé pour $C_{16}H_{36}OSn$	93,46	
trouvé	93,05	
Analyse	Sn %	
calculé pour $C_{16}H_{36}OSn$	32,73	
trouvé	32,65	

3°) Pentoxy-3 tributylétain

$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	0,046 mole	15 g
$CH_3COOC_5H_{11}$	0,061 mole	8 g

10 g de (pentoxy-3) tributylétain sont séparés (Rdt. : 60%).

E_1 = 119°	d_4^{20} = 1,0695	n_D^{20} = 1,4685
RM calculé pour $C_{17}H_{38}OSn$	98,09	
trouvé	98,08	
Analyse	Sn %	
calculé pour $C_{17}H_{38}OSn$	31,48	
trouvé	31,70	

4°) Cyclohexoxytributylétain

$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	0,031 mole	10 g
$CH_3COOC_6H_{11}$	0,033 mole	4,7 g

On obtient 9,1 g (rendement : 76 %) de cyclohexoxytributylétain. Ce produit est identique à un échantillon obtenu par une autre voie (65).

$E_{0,7}$ = 139-140° d_4^{20} = 1,1120 n_D^{20} = 1,4842

RM calculé pour $C_{18}H_{38}OSn$ 100,59

trouvé 100,11

Analyse

	Sn %
calculé pour $C_{18}H_{38}OSn$	30,51
trouvé	30,11

5°) Phénoxytributylétain

a) à partir de l'acétate de phényle :

$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	0,031 mole	10 g
$CH_3COOC_6H_5$	0,033 mole	4,5 g

Cette opération conduit au phénoxytributylétain (10,1 g) avec un rendement de 85 %.

Ses caractéristiques sont les suivantes :

E_1 = 152° d_4^{20} = 1,1666 n_D^{20} = 1,5171

RM calculé pour $C_{18}H_{32}OSn$ 99,33

trouvé 99,26

Analyse

	Sn %
calculé pour $C_{18}H_{32}OSn$	31,16
trouvé	30,88

b) à partir du benzoate de phényle :

$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	0,031 mole	10 g
$C_6H_5COOC_6H_5$	0,033 mole	6,5 g

Après avoir séparé le benzoate de méthyle, le phénoxytributylétain (10, g) est isolé avec un rendement de 87 %.

Ses caractéristiques sont identiques à celles que nous avons obtenues ci-dessus à partir de l'acétate de phényle. Le spectre infrarouge révèle cependant qu'il est légèrement souillé par du benzoate de phényle.

III - CONCLUSIONS

La nouvelle méthode de synthèse des alcoxyétains que nous venons d'exposer concurrence incontestablement, quoique basée sur un principe identique, la transalcoxylation au moyen d'alcools. Elle présente l'avantage d'être souvent plus facile à réaliser.

Le déplacement par distillation de l'équilibre qu'elle fait intervenir est d'autant plus facile à réaliser que la différence entre la température d'ébullition de l'alcool (ou de l'ester) de départ et celle de l'alcool (ou de l'ester) obtenu dans la réaction, est plus élevée.

Or, il s'avère que cette différence de température est nettement plus élevée avec les esters qu'avec les alcools. Nous avons réuni dans le tableau VII quelques valeurs qui correspondent aux préparations que nous avons réalisées et qui illustrent bien l'intérêt de cette méthode.

Esters	E_{760}	ΔE	ΔE	E_{760}	Alcools
Acétate de méthyle	57			65	méthanol
" de n-butyle	126,5	69,5	52,5	117,5	n-butanol
" de t-butyle	96	39	17	82	t-butanol
" de pentyle-3	133	76	51,5	116,500	pentanol-3
" de cyclohexyle	174,5	117,5	96	161	cyclohexanol
" de phényle	195,7	138,7	117	182	phénol

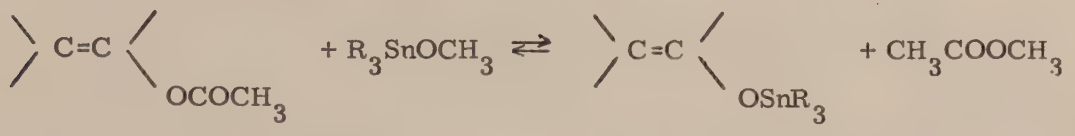
TABLEAU VII

Différences de températures d'ébullition entre ester (ou alcool) utilisé et formé au cours de la réaction de transalcoxylation par les esters (ou par les alcools).

$$R_3SnOCH_3 + CH_3COOR' \rightleftharpoons CH_3COOCH_3 + R_3SnOR'$$

$$R_3SnOCH_3 + R'OH \rightleftharpoons CH_3OH + R_3SnOR'$$

Signalons enfin que ce procédé, comme nous le verrons plus loin, a été généralisé à l'obtention d'énoxyétains, à partir des esters d'énols, suivant :



Les essais que nous avons réalisés pour obtenir les mêmes produits directement, à partir de formes énoliques des cétones, ont été infructueux.

CHAPITRE III

ETUDE DE LA REACTIVITE DE LA LIAISON SnOC

La nécessité de mettre en évidence la formation de composés alcoxylés de l'étain lors des diverses études que nous avons envisagées, et de leur attribuer une structure sans ambiguité, nous a conduit à mettre au point quelques critères de caractérisation chimique du chaînon Sn-O-C.

I - GENERALITES

On sait d'une manière générale que les réactifs polaires sont susceptibles de cliver une liaison métal-oxygène. On connaît bien, par exemple la possibilité de réaction des liaisons Si-O-C ou Sn-O-C avec l'eau et les hydracides halogénés.

L'action des halogènures et des anhydrides d'acides sur les alcoxysilanes a été envisagée par J. VALADE (111). Ces réactions sont difficiles ou impossibles en l'absence de catalyseur : le chlorure de zinc anhydre par exemple, permet d'obtenir des résultats satisfaisants. La possibilité de scinder les liaisons Sn-O des alcoxyétains par de tels réactifs n'avait jamais été envisagée à notre connaissance.

Nous avons étudié l'action des acides organiques, des chlorures et anhydrides d'acides et montré qu'ils provoquent une attaque nucléophile sur l'atome d'étain, facilement, et en l'absence de tout catalyseur.

Nous avons étendu cette étude aux halogénures organosiliciés qui agissent d'une façon identique. Ce résultat permet le passage d'une série à l'autre : nous en verrons un certain nombre d'exemples.

Enfin quelques scissions par les organomagnésiens seront également envisagées.

II - SCISSION DE LA LIAISON Sn-O-C PAR LES CHLORURES D'ACIDES

Nous donnerons ci-dessous, seulement deux exemples de cette réaction très générale, à propos du méthoxytributylétain et des chlorures d'acétyle et de benzoyle.

1°) Chlorure d'acétyle

$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	0,047 mole	15 g
CH_3COCl	0,050 mole	3,9 g

Le chlorure d'acétyle est versé goutte à goutte, au moyen d'une ampoule à brome, sur le méthoxytributylétain placé dans un appareil à distiller protégé de l'humidité et de l'air. Dès le début de l'addition, on assiste à un fort échauffement du milieu réactionnel.

L'addition terminée, on récupère par distillation :

1 - $E_{760} = 57°$	2,8 g
2 - $E_2 = 118\text{-}122°$	15 g
3 - Résidus	

La première fraction est identifiée par ses constantes physiques et son spectre infrarouge à l'acétate de méthyle. Elle contient cependant une trace de chlorure d'acétyle comme le montre son chromatogramme. Rendement de scission : 82 %.

Fraction 2 - $E_2 = 118\text{-}122°$ $d_4^{20} = 1,2142$ $n_D^{20} = 1,4894$

Analyse	Sn %	Cl %
calculé pour $C_{12}H_{27}ClSn$	36,56	10,91
trouvé	36,28	10,15

Il s'agit de chlorure de tributylétain que l'on obtient ici avec un rendement à peu près quantitatif.

2°) Chlorure de benzoyle

$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	0,047 mole	15 g
C_6H_5COCl	0,056 mole	8 g

De la même manière que précédemment, après un violent échauffement du milieu, on récupère :

1 - E_{26} = 95-96° 6,2 g

2 - E_2 = 119-120° 14,8 g

3 - Résidus

- La fraction 1 est traitée par de la soude diluée jusqu'à neutralité pour éliminer l'excès de chlorure d'acide, puis de la manière habituelle.

On obtient ainsi 4,8 g (Rdt : 76 %) d'un produit dont les caractéristiques et le spectre infrarouge sont en accord avec ceux du benzoate de méthyle.

E_{22} = 92° d_4^{20} = 1,0946 n_D^{20} = 1,5152

- La fraction 2 est identifiée au chlorure de tributylétain (Rdt. : 97 %).

Interprétation

Nous pouvons écrire, en résumé, que la scission des alcoxyétains par les chlorures d'acides est immédiate et quantitative, selon :

$$R_3SnOR' + R''COCl \longrightarrow R_3SnCl + R''COOR'$$

III - SCISSION DE LA LIAISON Sn-O-C PAR LES ANHYDRIDES D'ACIDES

Nous donnerons ici encore quelques exemples d'application de cette réaction à propos du méthoxytributylétain.

1°) Anhydride acétique

$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	0,047 mole	15 g
$(CH_3CO)_2O$	0,050 mole	5,1 g

L'anhydride est versé goutte à goutte dans le méthoxytributylétain. On observe aussitôt un fort dégagement de chaleur et une précipitation.

A la distillation on isole une fraction :

E_{761}=56-59° 2,3 g

Il reste dans le ballon réactionnel une abondante masse solide.

La fraction liquide est identifiée à l'acétate de méthyle pur (Rdt. : 70 %). Le solide est repris dans l'éther de pétrole léger et on recueille ainsi 14,4 g (Rdt. 89 %) d'acétate de tributylétain : $CH_3COOSn(C_4H_9)_3$, brut F = 81-83°, recristallisé F = 84°.

Analyse

	C %	H %	Sn %
calculé pour $C_{14}H_{30}O_2Sn$	48,18	8,60	34,04
trouvé	48,61	8,79	34,05

2°) Anhydride benzoïque

$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	0,031 mole	10 g
$(C_6H_5CO)_2O$	0,033 mole	7,7 g

L'ordre d'addition est inversé ; dans ce cas, l'anhydride solide est placé dans le ballon.

Après réaction, la distillation conduit à

1 - $E_{2,5}$ = 58° 3,3 g

2 - $E_{0,3}$ = 155-157° 11,7 g

3 - Résidus

- La fraction 1 est du benzoate de méthyle pur (Rendement : 80 %).

- La fraction 2 présente les caractéristiques suivantes :

$E_{0,3}$ = 155-157° d_4^{20} = 1,1921 n_D^{20} = 1,5217

RM calculé pour $C_{19}H_{32}O_2Sn$ 103,96

trouvé 105,04

Analyse

	Sn %
calculé pour $C_{19}H_{32}O_2Sn$	28,90
trouvé	26,54

Le composé isolé est impur comme le montrent le dosage d'étain et les constantes physiques assez différentes de celles du produit obtenu par action de l'acide benzoïque sur le méthoxytributylétain (page 61). Cependant, il s'agit d'une fraction essentiellement composée de benzoate de tributylétain. Son spectre infrarouge montre la présence, à côté de toutes les bandes caractéristiques du benzoate de tributylétain, de celles de l'anhydride benzoïque de départ.

Interprétation

La réaction entre les alcoxytrialcoylétains et les anhydrides d'acides entraîne la coupure du chaînon Sn-O-C de manière à peu près quantitative et immédiate selon :

$$R_3SnOR' + (R''CO)_2O \longrightarrow R''COOSnR_3 + R''COOR'$$

IV - SCISSION DE LA LIAISON Sn-O-C PAR LES ACIDES ORGANIQUES

Les exemples que nous décrivons se rapportent ici aussi au méthoxytributylétain.

1°) Acide acétique

$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	0,047 mole	15 g
CH_3COOH	0,050 mole	3 g

L'acide acétique est versé goutte à goutte dans l'appareil protégé de l'humidité. On assiste à un vigoureux échauffement accompagné de précipitation.

Par distillation, on obtient une fraction liquide,

$E_{754} = 65°$ 1,3 g

que l'on identifie par son spectre infrarouge et par chromatographie analytique à du méthanol (Rdt. : 86 %).

La masse solide résiduelle est reprise dans l'éther de pétrole léger et on

obtient ainsi après deux cristallisations :

14 g de solide blanc fondant à 84°.

Il s'agit d'acétate de tributylétain. Rendement : 86 %.

2 °) Acide propionique

$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	0,031 mole	10 g
CH_3CH_2COOH	0,033 mole	2,5 g

De la même manière qu'avec l'acide acétique, on isole, après réaction :

1 - $E_{759} = 65°$ 0,8 g

identifié au méthanol (Rendement : 81 %)

2 - Par cristallisation dans l'éther de pétrole : 10,5 g (Rdt : 93 %) de cristaux fondant à 66°.

La température de fusion de ce produit repris dans le benzène s'élève à 68°.

Analyse

	C %	H %	Sn %
calculé pour $C_{15}H_{32}O_2Sn$	49,62	8,82	32,73
trouvé	50,20	8,83	32,93

Masse moléculaire par cryométrie dans le benzène (K= 4900) :

calculé	363
trouvé	357

Il s'agit du propionate de tributylétain $CH_3CH_2COOSn(C_4H_9)_3$.

3°) Acide benzoïque

$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	0,031 mole	10 g
C_6H_5COOH	0,033 mole	4 g

Nous réalisons l'opération avec le montage habituel, mais cette fois nous versons le méthoxytributylétain dans l'acide benzoïque. Au fur et à mesure de l'addition, on constate une forte élévation de température et la liquéfaction du mélange.

La distillation conduit aux fractions suivantes :

1 - $E_{759} = 65°$ 0,9 g

Il s'agit de méthanol (Rdt. : 92%)

2 - $E_1 = 166\text{-}168°$ 10,7 g (Rdt. : 84 %).

3 - Résidu

Les constantes physiques de la deuxième fraction sont les suivantes :

$d_4^{20} = 1,1926$ $n_D^{20} = 1,5157$

RM calculé pour $C_{19}H_{32}O_2Sn$	103,96
trouvé	103,96

Analyse	C %	H %	Sn %
calculé pour $C_{19}H_{32}O_2Sn$	55,51	7,79	28,90
trouvé	55,98	7,63	28,96

Il s'agit du benzoate de tributylétain.

Interprétation

Les acides organiques scindent les alcoxyétains selon :

$$R_3SnOR' + R''COOH \longrightarrow R''COOSnR_3 + R'OH$$

Cette réaction permet l'obtention aisée des acyloxyétains, mais elle constitue en outre une excellente méthode analytique.

Nous nous sommes en effet souvent servi de la réaction avec l'acide acétique comme test de présence d'un composé alcoxylé de l'étain. Une goutte d'acide acétique, par exemple, permet de déceler des traces de dérivé alcoxystannique dans un mélange, par la précipitation immédiate d'acétate de tributylétain.

Il faut également signaler que cette réaction a été appliquée avec succès à l'analyse quantitative d'alcoxyétains (86).

$E_9 = 112°$	$d_4^{20} = 0,9006$		$n_D^{20} = 1,4620$
RM calculé pour $C_{12}H_{24}OSi$	65,48		
trouvé	64,71		

Analyse

	C %	H %	Si %
calculé pour $C_{12}H_{24}OSi$	67,92	11,32	13,20
trouvé	67,66	11,35	13,33

Les constantes physiques de ce composé sont en accord avec celles qui ont été signalées pour le même produit obtenu par une autre voie (113). Le spectre infrarouge présente une intense absorption à 1665 cm^{-1} correspondant à la vibration ν C=C.

b) Scission du (méthyl-4 pentène-2 oxy-2)tributylétain par le triméthylchlorosilane.

$(CH_3)_2CHCH=\underset{\displaystyle OSn(C_4H_9)_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}CH_3$	0,041 mole	15,8 g
$(CH_3)_3SiCl$	0,065 mole	7 g

Dans les mêmes conditions que précédemment et après avoir éliminé l'excès de chlorosilane sous vide, on isole avec un rendement de 75 % le (méthyl-4 pentène-2 oxy-2)triméthylsilane caractérisé par ses constantes physiques et son spectre infrarouge.

$E_{30} = 58°$	$d_4^{20} = 0,8010$		$n_D^{20} = 1,4155$
RM calculé pour $C_9H_{20}OSi$	53,72		
trouvé	53,84		

Analyse

	C %	H %	Si %
calculé pour $C_9H_{20}OSi$	62,79	11,23	16,27
trouvé	63,01	11,77	16,20

3°) Commentaires

Cette nouvelle méthode d'obtention des énoxysilanes nécessite au départ la synthèse de composés énoxystanniques homologues : elle est donc difficile d'accès. Elle présente néanmoins l'intérêt de conduire à des produits exempts d'isomères de position de la liaison éthylénique.

En effet, certaines méthodes de synthèse de ces dérivés font intervenir la réaction d'un hydrogénosilane en présence de catalyseur métallique sur un dérivé carbonylé (113), (114), et conduisent, dans le cas de cétones dissymétriques, à des mélanges d'isomères, par exemple :

$$CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_2R \longrightarrow CH_2{=}\underset{\underset{OSiR'_3}{|}}{C}CH_2R + CH_3\underset{\underset{OSiR'_3}{|}}{C}{=}CHR \quad \text{(cis + trans)}$$

Ils sont accompagnés d'alcoxysilane provenant de l'addition normale sur le carbonyle :

$$CH_3\underset{\underset{OSiR'_3}{|}}{C}HCH_2R$$

L'obtention indispensable, dans notre cas, des énoxyétains ne présente pas une difficulté insurmontable. Nous avons en effet proposé une méthode générale de préparation des alcoxyétains qui s'applique parfaitement, comme nous le verrons, aux énoxyétains : il suffit de mettre à réagir des esters d'énols avec le méthoxytributylétain (cf. V^e partie). Ces esters d'énols sont soigneusement purifiés, au besoin par chromatographie préparative, et correspondent à une position de la double liaison éthylénique bien déterminée. Une transalcoxylation conduira à des énoxyétains de structure identique, respectée lors de la scission par les halogénosilanes.

Signalons enfin que les énoxyétains sont dans quelques cas accompagnés de leurs isomères C-stanniques (cf. quatrième et cinquième parties).

$$\diagup C{=}C \diagdown \qquad \text{et} \qquad -\underset{\underset{Sn(C_4H_9)_3}{|}}{C}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$$
$$OSn(C_4H_9)_3$$

La présence simultanée de ces deux structures ne modifie en rien nos conclusions. En effet, il a été montré récemment que les cétones α-stanniques, elles aussi, sont scindées par les halogénosilanes avec formation des mêmes composés énoxylés (115).

$E_9 = 112°$	$d_4^{20} = 0,9006$		$n_D^{20} = 1,4620$
RM calculé pour $C_{12}H_{24}OSi$	65,48		
trouvé	64,71		

Analyse

	C %	H %	Si %
calculé pour $C_{12}H_{24}OSi$	67,92	11,32	13,20
trouvé	67,66	11,35	13,33

Les constantes physiques de ce composé sont en accord avec celles qui ont été signalées pour le même produit obtenu par une autre voie (113). Le spectre infrarouge présente une intense absorption à 1665 cm^{-1} correspondant à la vibration ν C=C.

b) Scission du (méthyl-4 pentène-2 oxy-2)tributylétain par le triméthylchlorosilane.

$(CH_3)_2CHCH=C(OSn(C_4H_9)_3)CH_3$	0,041 mole	15,8 g
$(CH_3)_3SiCl$	0,065 mole	7 g

Dans les mêmes conditions que précédemment et après avoir éliminé l'excès de chlorosilane sous vide, on isole avec un rendement de 75 % le (méthyl-4 pentène-2 oxy-2)triméthylsilane caractérisé par ses constantes physiques et son spectre infrarouge.

$E_{30} = 58°$	$d_4^{20} = 0,8010$		$n_D^{20} = 1,4155$
RM calculé pour $C_9H_{20}OSi$	53,72		
trouvé	53,84		

Analyse

	C %	H %	Si %
calculé pour $C_9H_{20}OSi$	62,79	11,23	16,27
trouvé	63,01	11,77	16,20

3°) Commentaires

Cette nouvelle méthode d'obtention des énoxysilanes nécessite au départ la synthèse de composés énoxystanniques homologues : elle est donc difficile d'accès. Elle présente néanmoins l'intérêt de conduire à des produits exempts d'isomères de position de la liaison éthylénique.

En effet, certaines méthodes de synthèse de ces dérivés font intervenir la réaction d'un hydrogénosilane en présence de catalyseur métallique sur un dérivé carbonylé (113), (114), et conduisent, dans le cas de cétones dissymétriques, à des mélanges d'isomères, par exemple :

$$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2R \longrightarrow CH_2{=}\underset{\underset{OSiR'_3}{|}}{C}CH_2R + CH_3\underset{\underset{OSiR'_3}{|}}{C}{=}CHR \quad \text{(cis + trans)}$$

Ils sont accompagnés d'alcoxysilane provenant de l'addition normale sur le carbonyle :

$$CH_3\underset{\underset{OSiR'_3}{|}}{C}HCH_2R$$

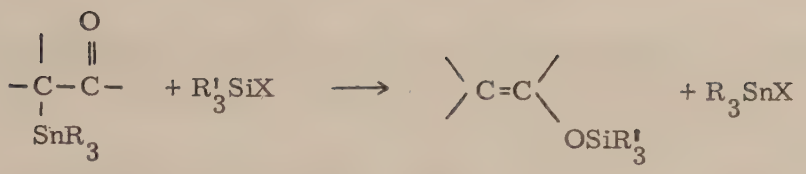
L'obtention indispensable, dans notre cas, des énoxyétains ne présente pas une difficulté insurmontable. Nous avons en effet proposé une méthode générale de préparation des alcoxyétains qui s'applique parfaitement, comme nous le verrons, aux énoxyétains : il suffit de mettre à réagir des esters d'énols avec le méthoxytributylétain (cf. V^e partie). Ces esters d'énols sont soigneusement purifiés, au besoin par chromatographie préparative, et correspondent à une position de la double liaison éthylénique bien déterminée. Une transalcoxylation conduira à des énoxyétains de structure identique, respectée lors de la scission par les halogénosilanes.

Signalons enfin que les énoxyétains sont dans quelques cas accompagnés de leurs isomères C-stanniques (cf. quatrième et cinquième parties).

$$\diagup C{=}C\diagdown \qquad \text{et} \qquad -\underset{\underset{Sn(C_4H_9)_3}{|}}{\overset{|}{C}}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$$

$$OSn(C_4H_9)_3$$

La présence simultanée de ces deux structures ne modifie en rien nos conclusions. En effet, il a été montré récemment que les cétones α-stanniques, elles aussi, sont scindées par les halogénosilanes avec formation des mêmes composés énoxylés (115).



VI - SCISSION DE LA LIAISON Sn-O-C PAR LES ORGANOMAGNESIENS

1°) Réaction du méthoxytributylétain avec le bromure de butylmagnésium.

$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	0,031 mole	10 g
C_4H_9MgBr	préparé à partir de 3,7 g Mg (0,155 at.g)	

Le méthoxytributylétain est versé goutte à goutte. L'échauffement produit suffit à entretenir un léger reflux que l'on maintient pendant 1 heure après la fin de l'addition. Après hydrolyse, extraction à l'éther et séchage sur Na_2SO_4, on soumet le mélange à une distillation.

Nous n'avons pas cherché à isoler le méthanol produit dans la réaction ; nous nous sommes contenté d'observer sa présence dans les fractions légères par chromatographie en phase gazeuse.

Le tétrabutylétain est ensuite obtenu avec un rendement de 82 %.

$E_{0,3}$ = 110-111° d_4^{20} = 1,0608 n_D^{20} = 1,4734

RM calculé pour $C_{16}H_{36}Sn$	92,20
trouvé	91,83

Analyse

	Sn %
calculé pour $C_{16}H_{36}Sn$	34,30
trouvé	34,58

2°) Réaction du cyclohexoxytributylétain avec le bromure de méthylmagnésium.

$(C_4H_9)_3SnOC_6H_{11}$	0,038 mole	15 g
CH_3MgBr	préparé à partir de 12 g Mg (0,5 at.g).	

Le cyclohexoxytributylétain dilué dans 100 ml éther anhydre est ajouté goutte à goutte à la solution magnésienne. L'addition entraîne un léger reflux que l'on maintient ensuite pendant une heure.

Après hydrolyse, extraction et élimination de l'éther sous vide, on obtient :

$1 - E_{31} = 75\text{-}76°$ 2,5 g

identique (spectrographie infrarouge et chromatographie) à un échantillon de cyclohexanol pur. Rdt. : 66 %.

$2 - E_2 = 97°$ 8,4 g (Rendement : 73 %)

Les caractéristiques de ce produit sont analogues à celles du méthyltributylétain

$(C_4H_9)_3SnCH_3$ $d_4^{20} = 1,0823$ $n_D^{20} = 1,4715$

RM calculé pour $C_{13}H_{30}Sn$	78,31
trouvé	78,84
Analyse	Sn %
calculé pour $C_{13}H_{30}Sn$	39,01
trouvé	38,74

3°) Commentaires

De ces deux résultats, on peut conclure que la réaction des organomagnésiens sur les alcoxyétains est immédiate et qu'on peut la schématiser selon :

$$R_3SnOR' \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ R''MgX} R_3SnR'' + R'OH$$

Nous sommes ici en présence d'une nouvelle manifestation de la très grande réactivité des alcoxyétains comparée à leurs homologues siliciés. En série organosiliciée, en effet, la même réaction n'est pas possible dans le cas général : il est facile en effet, de passer, par substitution magnésienne, des alcoxytrichlorosilanes aux alcoxytriorganosilanes (79).

$$Cl_3SiOR \xrightarrow{R'MgX} R'_3SiOR$$

Il faut cependant signaler qu'il est possible de substituer des groupements OR d'un tétraalcoxysilane par les réactifs de GRIGNARD (116).

L'inertie de la liaison Si-O-C des dérivés alcoxytrichlorosiliciés provient vraisemblablement de la forte réactivité des halogènes, puis de l'importance stérique du groupe SiR'_3 qui empêche l'approche du réactif antagoniste.

Dans le cas des alcoxyétains, la grande facilité de substitution magnésienne que nous venons de remarquer peut aisément s'interpréter :

- tout d'abord par la réactivité supérieure de la liaison Sn-O par rapport à la liaison Si-O (réactivité liée à l'électropositivité de l'étain) ;

- ensuite par la taille importante de l'atome d'étain qui éloigne les quatre substituants les uns des autres et par conséquent facilite l'approche du réactif.

VII - RESUME ET CONCLUSIONS

En résumé, nous avons montré la très grande réactivité du chaînon Sn-O-C. Il est scindé par les chlorures et les anhydrides d'acides, par les acides organiques eux-mêmes, par les halogénosilanes et les réactifs de GRIGNARD, suivant :

$$R_3SnOR' + R''COCl \longrightarrow R_3SnCl + R''COOR'$$

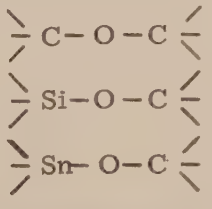
$$R_3SnOR' + (R''CO)_2O \longrightarrow R''COOSnR_3 + R''COOR'$$

$$R_3SnOR' + R''COOH \longrightarrow R''COOSnR_3 + R'OH$$

$$R_3SnOR' + R''_3SiCl \longrightarrow R_3SnCl + R''_3SiOR'$$

$$R_3SnOR' + R''MgX \longrightarrow R_3SnR'' + \left[MgXOR'\right]$$

Il est intéressant de rappeler et de comparer le comportement des dérivés alcoxylés isologues des éléments de la colonne IVB :



éther carboné

alcoxysilane

alcoxyétain

La réactivité du chaînon C – O – C vis-à-vis de réactifs polaires, conduit à la formation de divers produits de scission résultant de la rupture de l'une ou de l'autre des liaisons C – O.

Ces deux scissions ont effectivement été signalées, en particulier lors de la réaction entre les halogénures d'acides et les éthers oxydes (111).

Le remplacement d'un des carbones du chaînon C — O — C par un autre élément du groupe IVB oriente les scissions et renforce la réactivité du nouveau groupement.

Dans le cas du chaînon Si - O - C, seule la liaison Si - O subit l'attaque des réactifs polaires. Cependant, de telles réactions sont difficiles et nécessitent dans la plupart des cas l'emploi de catalyseurs et de températures élevées.

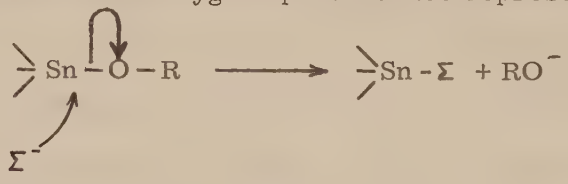
L'atome d'étain, d'électropositivité plus importante que celle du silicium, va être beaucoup plus facilement le siège d'attaques nucléophiles :

- les halogénures et anhydrides d'acides, dont les réactions sont difficiles avec les isologues siliciés, réagissent ici en l'absence de tout catalyseur, à température ambiante et exothermiquement.

- des réactifs moins énergiques, comme les acides organiques ou les organomagnésiens, scindent le chaînon Sn-O-C très facilement, alors que dans des conditions normales, ils sont sans effet sur les alcoxysilanes.

- enfin les halogénosilanes eux-mêmes, provoquent une réaction d'échange de fonction alcoxyle, confirmant ainsi la grande fragilité de la liaison Sn-O comparée à celle de Si-O.

Toutes les réactions qui font certainement intervenir une rupture hétérolytique de la liaison étain-oxygène peuvent être représentées par le schéma général :



TROISIEME PARTIE

REACTIONS D'HYDRURES DE TRIORGANOETAIN AVEC LES CETONES ETHYLENIQUES NON CONJUGUEES

GENERALITES

Choix et synthèse des molécules non saturées

Les stannanes sont susceptibles, nous l'avons rappelé, de réagir tant sur les liaisons éthyléniques que sur les carbonyles.

Si l'on envisage le comportement des cétones éthyléniques non conjuguées en présence de ces hydrures organométalliques, on peut alors attendre la formation de différents produits résultant de l'attaque des deux insaturations. Les deux fonctions paraissent assez éloignées pour pouvoir réagir indépendamment, à la différence du cas des cétones éthyléniques conjuguées que nous étudierons plus loin.

Trois réactions peuvent se produire :

- addition sur la liaison éthylénique
- addition sur le carbonyle
- réduction du carbonyle.

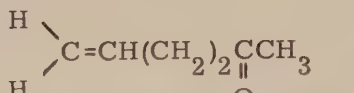
Un seul cas de compétition entre deux poles réactifs d'une même molécule est rapporté dans la littérature : il s'agit de l'action du triphénylstannane sur l'allylacétone (58) (Hexène-1 one-5) qui après chauffage à 100°, conduit à une cétone stannique avec un rendement de 39 % :

$$(C_6H_5)_3SnH + CH_2{=}CH(CH_2)_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3 \longrightarrow (C_6H_5)_3Sn(CH_2)_4\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3$$

Les résultats de notre étude de la réaction du triphénylstannane avec des cétones saturées, nous permettaient de penser qu'il ne s'agissait là que d'un cas particulier.

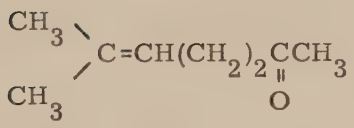
Nous avons choisi par conséquent d'étudier l'action des hydrures de triaryl- et trialcoylétain sur une série de cétones γ -éthyléniques.

Nous envisagerons successivement l'action de l'hydrure de triphénylétain et de l'hydrure de tributylétain sur les trois cétones γ-éthyléniques suivantes :



hexène-1 one-5
(allylacétone)

heptène-2 one-6
(crotylacétone)



méthyl-2 heptène-2 one-6

La substitution progressive des hydrogènes du carbone éthylénique terminal entraîne naturellement une variation de la réactivité de la double liaison et permet d'envisager ainsi tous les aspects de la compétition des deux fonctions réactives.

D'autre part, nous étudierons l'influence des conditions expérimentales de réaction sur la nature des produits obtenus.

I - PREPARATION DES CETONES γ-ETHYLENIQUES UTILISEES

1°) Hexène-1 one-5

Parmi les méthodes de synthèse décrites, nous avons utilisé la décarboxylation de l'acétylacétate d'allyle selon N. KIMEL et A.C. COPE (117). Cependant, les rendements obtenus sont très faibles et afin de préparer des quantités importantes de cétone, nous avons choisi le procédé de F. ZEIDLER (118) qui fait intervenir l'hydrolyse basique de l' α-allylacétylacétate d'éthyle (préparé par action de l'iodure d'allyle sur le dérivé monosodé de l'acétylacétate d'éthyle).

Mode opératoire :

On verse rapidement 130 g (1,00 mole) d'acétylacétate d'éthyle dans une solution de 23 g (1 at. g) de sodium dans 500 ml d'éthanol absolu. Après deux heures d'agitation, on ajoute lentement 180 g d'iodure d'allyle (1,07 mole) et on chauffe au bain-marie pendant encore deux heures (119). Une importante partie de l'éthanol en excès est alors distillée, puis le résidu est noyé dans l'eau afin d'éliminer les sels. On extrait à l'éther. Il n'est pas nécessaire de séparer l'allylacétylacétate

d'allyle (120) que l'on traite aussitôt à 100°, après élimination de l'éther sous vide, par une solution de soude durant trois heures. Après extraction et séchage, on obtient, par distillation, l'hexène-1 one-5 pure avec un rendement de l'ordre de 60 %. Ses constantes physiques sont en accord avec celles de la littérature et sa pureté est contrôlée par son spectre infrarouge et par chromatographie en phase gazeuse.

E_{760} = 127-129° d_4^{20} = 0,8444 n_D^{20} = 1,4194

RM calculé pour $C_6H_{10}O$ 29,44

trouvé 29,33

2°) Heptène-2 one-6

Cette cétone a été préparée par la précédente méthode (120), en utilisant le bromure de crotyle à la place de l'iodure d'allyle et le méthanol absolu à la place de l'éthanol.

On obtient le produit attendu avec un rendement de 70 %.

E_{25} = 58° d_4^{20} = 0,8445 n_D^{20} = 1,4297

RM calculé pour $C_7H_{12}O$ 34,07

trouvé 34,24

3°) Méthyl-2 heptène-2 one-6

Nous avons utilisé un produit commercial qui s'est avéré d'une grande pureté.

Ses constantes physiques sont les suivantes :

E_{18} = 73-74° d_4^{20} = 0,8549 n_D^{20} = 1,4397

RM calculé pour $C_8H_{14}O$ 38,70

trouvé 38,82

II - PREPARATION DES ALCOOLS γ-ETHYLENIQUES CORRESPONDANTS

Afin d'effectuer les indispensables recoupements de structure et d'identifier les produits des différentes réactions, nous avons été conduits à préparer les alcools γ-éthyléniques correspondant aux cétones envisagées.

La méthode de réduction des cétones, au moyen du sodium et de l'eau en milieu éthéré, ne nous a pas permis d'obtenir facilement des alcools exempts de cétones résiduelles, même en utilisant de fortes quantités de sodium. Par contre, l'utilisation de l'hydrure double de lithium et aluminium dans l'éther nous a donné d'excellents résultats dans tous les cas, à condition d'utiliser un large excès de réducteur afin de transformer toute la cétone en alcool. Les rendements sont de l'ordre de 80 %. La pureté de chaque produit a été vérifiée par spectrographie infrarouge et chromatographie analytique.

1°) Hexène-1 ol-5

$E_{28} = 59°$ $\quad d_4^{20} = 0,8390$ $\quad n_D^{20} = 1,4304$

RM calculé pour $C_6H_{12}O$ 30,99

trouvé 30,81

2°) Heptène-2 ol-6

$E_{25} = 75°$ $\quad d_4^{20} = 0,8469$ $\quad n_D^{20} = 1,4400$

RM calculé pour $C_7H_{14}O$ 35,62

trouvé 35,47

3°) Méthyl-2 heptène-2 ol-6

$E_{30} = 87\text{-}88°$ $\quad d_4^{20} = 0,8491$ $\quad n_D^{20} = 1,4476$

RM calculé pour $C_8H_{16}O$ 40,25

trouvé 40,32

CHAPITRE I

REACTIONS DE L'HYDRURE DE TRIPHENYLETAIN AVEC DES CETONES γ-ETHYLENIQUES

Outre les différences de réactivité liées à la nature des cétones, la variation des conditions expérimentales conduit à des résultats très différents qui font apparaître la compétition des réactions sur le carbonyle et sur la liaison éthylénique rappelées plus haut (121).

I - Hexène-1 one-5 (Allylacétone)

A/ INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

1°/ Température = 90° C Durée : 9 heures

$(C_6H_5)_3SnH$	0,028 mole	10 g
$CH_2=CH(CH_2)_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$	0,057 mole	5,6 g

Les réactifs sont chauffés dans un appareil protégé de l'humidité, balayé au préalable par un courant d'azote sec.

Au bout de 9 heures on sépare par distillation :

Fraction liquide E_{33} = 45° - 47° 2,5 g

Résidus solide

La cristallisation du résidu dans le méthanol permet d'isoler un solide incolore :

F = 71° 8,4 g Rdt. 65 %

et des cristaux de température de fusion plus élevée qui correspondent aux produits de dégradation de l'hydrure de triphénylétain : hexaphényldiétain et tétraphénylétain.

a) Etude de la fraction liquide

Les constantes physiques, le spectre infrarouge et la chromatographie en phase gazeuse, permettent d'identifier ce produit à de l'hexène-1 one-5 pure. On n'observe pas d'héxénol de réduction. Il s'agit donc du produit de départ récupéré.

b) Produit F = 71°

α / Etude analytique

La température de fusion observée est en accord avec celle du produit décrit par G.J.M. VAN DER KERK et J.G. NOLTES (58). L'analyse quantitative correspond à celle d'un dérivé de monofixation du triphénylstannane.

Analyse	C %	H %	Sn %
calculé pour $C_{24}H_{26}OSn$	64,14	5,79	26,50
trouvé	64,40	5,86	26,55

Le spectre infrarouge présente une bande correspondant à la vibration $\nu C = O$ d'un groupe carbonyle. On n'observe plus la vibration $\nu C = C$ de la cétone éthylénique de départ.

β / Recoupement de structure

- Synthèse par une autre voie

Nous avons appliqué la méthode de préparation des dérivés carbonylés organostanniques à partir des acétals éthyléniques, telle que nous l'avons décrite plus haut. Le produit obtenu de cette façon est identique en tous points à celui provenant de la fixation du triphénylstannane sur l'allylacétone.

- Passage à l'alcool δ stannique

$$(C_6H_5)_3Sn(CH_2)_4\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3 \xrightarrow[H_2O]{LiAlH_4} (C_6H_5)_3Sn(CH_2)_4\underset{\underset{OH}{|}}{C}HCH_3$$

$C_{24}H_{26}OSn$	0,011 mole	5 g
$LiAlH_4$	0,020 mole	0,75 g
Ether anhydre		150 ml

Après hydrolyse, extraction, séchage et élimination de l'éther, on obtient, à côté d'un peu d'hexaphényldiétain, 3 g de cristaux incolores que l'on reprend dans l'éther de pétrole lourd (Rdt. : 60 %).

F = 59-60°

Spectre infrarouge et analyse quantitative sont en accord avec ceux du produit d'addition du triphénylstannane sur l'hexène-1 ol-5 (page 26).

Conclusion

Ce faisceau de preuves nous permet d'affirmer qu'il s'agit de 1' (hexylone-5) triphénylétain de formule développée :

$$(C_6H_5)_3Sn(CH_2)_4\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3$$

2°/ Température 120° C Durée : 9 heures

A partir des mêmes quantités de réactifs que pour l'essai précédent, on obtient :

- Fraction liquide E_{33} = 45-47° 3,5 g
- Fraction solide F = 71° 6,2 g (Rdt. : 49 %)
- Hexaphényldiétain (F = 232° à partir du benzène).

a) Etude de la fraction liquide

Le spectre infrarouge de cette fraction présente toutes les bandes caractéristiques de la cétone de départ, accompagnées de celles qui correspondent à l'hexène-1 ol-5.

La chromatographie confirme la présence de cet alcool et permet de le doser. On détermine ainsi un rendement de réduction par le triphénylstannane qui s'élève à 7 %.

b) Etude du Produit F = 71°

Comme dans le cas précédent, il s'agit d'(hexylone-5) triphénylétain. La quantité de ce dérivé est cependant plus faible qu'à 90° C. On n'observe pas la présence d'(hydroxy-5 hexyl) triphénylétain qui aurait pu provenir de l'addition de l'hydrure de triphénylétain sur l'alcool éthylénique de réduction.

3°/ Température 150° C Durée : 5 heures

Nous nous sommes placés ici dans les conditions optimales de réduction, telles que nous les avons déterminées dans le cas des cétones cyclaniques. Les mêmes proportions de réactifs que pour les deux essais précédents conduisent à des fractions analogues.

a) Fraction liquide (5 g)

Elle est composée de l'excès d'allylacétone mais contient une forte proportion d'alcool éthylénique de réduction. Rendement de la réduction (chromatographie): 28 %.

b) Fraction solide

Ce mélange est constitué essentiellement par de l'hexaphényldiétain, cependant on récupère 0,8 g de cétone δ stannique (Rdt. : 6 %).

B) CATALYSE PAR LES RADIATIONS ULTRAVIOLETTES

Les rayons ultraviolets décomposent très rapidement l'hydrure de triphénylétain (54). Les tentatives de fixation du triphénylstannane sur les carbonyles cétoniques sous l'influence des radiations ultraviolettes, selon la méthode mise au point au laboratoire dans le cas du tributylstannane, ont toutes abouti à des échecs.

C'est en ce sens que le résultat que nous avons obtenu en irradiant les quantités habituelles d'hexène-1 one-5 et de triphénylstannane est particulièrement inattendu.

Nous avons effectué la réaction à -25° C dans l'appareil d'irradiation à basse température, déjà utilisé par J.C. POMMIER et J. VALADE (86).

Très rapidement on assiste à une prise en masse totale du mélange. L'irradiation est cependant poursuivie pendant 20 heures.

Les produits obtenus correspondent à :

- réduction du carbonyle: 2 %

- formation d' (hexylone-5) triphénylétain : 91 % (*)
- présence de faibles quantités de $(C_6H_5)_3SnSn(C_6H_5)_3$

C) RESUME ET COMMENTAIRES DES RESULTATS OBTENUS

Les réactions que l'on peut envisager lors de l'action de l'hydrure de triphénylétain sur l'allylacétone sont les suivantes :

$$(C_6H_5)_3SnH + CH_2=CH(CH_2)_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3 \rightarrow (C_6H_5)_3Sn(CH_2)_4\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3 \qquad (I)$$

$$2(C_6H_5)_3SnH + CH_2=CH(CH_2)_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3 \rightarrow (C_6H_5)_3SnSn(C_6H_5)_3 + CH_2=CH(CH_2)_2\underset{\underset{OH}{|}}{C}HCH_3 \qquad (II)$$

$$(C_6H_5)_3SnH + CH_2=CH(CH_2)_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3 \rightarrow CH_2=CH(CH_2)_2\underset{\underset{OSn(C_6H_5)_3}{|}}{C}HCH_3 \qquad (III)$$

Les résultats et les rendements sont rassemblés dans le tableau ci-dessous:

	90°C, 9 h	120°C, 9 h	150°C, 5 h	-25°C, 20 h U.V.
Addition $\diagdown C=C \diagup$	64	49	4	91
Réduction $\diagdown C=O$	0	7	28	2
Addition $\diagup C=O$	0	0	7	0

TABLEAU VIII

$(C_6H_5)_3SnH + CH_2=CH(CH_2)_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3$

Bilan réactionnel

* G.J. DEL FRANCO, P. RESNICK et C.R. DILLARD (68) viennent tout récemment d'apporter d'autres exemples de cette catalyse innattendue par les rayonnements ultraviolets. Les auteurs réalisent ainsi les additions quantitatives de l'hydrure de triphénylétain sur les pentène-1, hexène-1, heptène-1, octène-1 et nonène-1. Cependant, ils échouent dans leurs tentatives de fixation sur le cyclopentène et le cyclohexène ; le triphénylstannane est alors entièrement détruit par l'irradiation.

Nous pouvons constater trois faits intéressants :

1°) Quelles que soient les conditions expérimentales, on n'observe jamais la fixation du triphénylstannane sur le carbonyle cétonique (III). Compte tenu des résultats que nous avons obtenus avec les cétones saturées, ce n'est pas surprenant.

2°) Les deux autres réactions possibles

- addition sur la liaison éthylénique (réaction I)
- réduction du carbonyle en alcool (réaction II)

peuvent intervenir mais sont des réactions concurrentes : une augmentation de la température diminue nettement le taux de la réaction I au profit de la réaction II. L'accroissement du rendement de II en fonction de la température est conforme aux résultats obtenus avec les cétones saturées.

3°) Par irradiation ultraviolette, le rendement de la réaction I est très nettement amélioré. On peut penser que la réaction est extrêmement rapide et se déroule avant que l'hydrure de triphénylétain n'ait le temps de se décomposer.

La prise en masse du milieu, dès le début de l'irradiation est en faveur de cette hypothèse.

II - Heptène-2 one-6 (Crotylacétone)

A / INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

1°/ Température 90° C Durée : 9 heures

Dans un appareil protégé de l'humidité et au préalable balayé par de l'azote sec, on met à réagir :

$(C_6H_5)_3SnH$	0,028 mole	10 g
$CH_3CH{=}CH(CH_2)_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$	0,057 mole	6,4 g

On sépare par distillation :

Fraction liquide	$E_{28} = 58°$	5,5 g
Résidus solide		

Le résidu est repris dans le benzène. Il correspond à de l'hexaphényldiétain, accompagné de traces de tétraphénylétain.

La fraction liquide est identifiée par analyse chromatographique à un mélange de crotylacétone n'ayant pas réagi et d'heptène-2 ol-6. Le rendement de la réduction s'élève à 12 %.

2°/ Température 150° Durée : 5 heures

Réaction et séparation identiques.

La quantité d'alcool γ-éthylénique contenue dans la fraction liquide correspond à un rendement de réduction du carbonyle de 19 %.

Aucun produit d'addition du triphénylstannane n'est mis en évidence dans les fractions solides.

B/ CATALYSE PAR LES RADIATIONS ULTRAVIOLETTES

Le mélange maintenu à -25°C pendant 20 heures abandonne progressivement des cristaux.

L'analyse chromatographique de la partie liquide révèle la présence d'alcool de réduction (rendement 26 %).

Les cristaux ne contiennent pas de dérivés d'addition et sont uniquement constitués des produits de décomposition du stannane.

C/ RESUME ET COMMENTAIRES DES RESULTATS OBTENUS

	90°C, 9 h	150°C, 5 h	-25°C, 20 h U.V.
Addition $\rangle C=C\langle$	0	0	0
Réduction $\rangle C=O$	12	19	26
Addition $\rangle C=O$	0	0	0

TABLEAU IX

$(C_6H_5)_3SnH + CH_3CH=CH(CH_2)_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$

Bilan réactionnel

On constate que, pour cette cétone, il ne se forme aucun produit d'addition tant sur le carbonyle que sur la liaison éthylénique.

Comme précédemment, le rendement de la réduction de la fonction cétone en alcool croît avec la température de réaction.

L'emploi de catalyseur, tels que le platine sur charbon ou l'acide hexachloroplatinique, n'a pas permis d'isoler de dérivés d'addition. On remarque simplement une légère augmentation du pourcentage de réduction du carbonyle.

III - Méthyl-2 Heptène-2 one-6

On pourrait penser que la catalyse ultraviolette qui a échoué dans le cas précédent serait a fortiori sans effet pour des raisons stériques, aussi, avec cette cétone, seules les réactions par simple effet thermique ont été effectuées.

A/ INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

1°/ Température 90° C Durée : 9 heures

$(C_6H_5)_3SnH$	0,028 mole	10 g
$(CH_3)_2C{=}CH(CH_2)_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$	0,057 mole	7,2 g

On récupère, par distillation sous pression réduite, 6,8 g d'un mélange de cétone de départ et de l'alcool γ-éthylénique correspondant.

Le rendement de la réduction s'élève à 25 %.

Par cristallisation fractionnée, on n'isole aucun produit d'addition.

2°/ Température 150° C Durée : 5 heures

Le rendement de réduction est de 29 %, on n'observe aucun dérivé de fixation du stannane dans les fractions solides.

B/ RESUME ET COMMENTAIRES DES RESULTATS OBTENUS

	90°C, 9 h	150°C, 5 h
Addition $\rangle C=C\langle$	0	0
Réduction $\rangle C=O$	25	29
Addition $\rangle C=O$	0	0

TABLEAU X

$(C_6H_5)_3SnH + (CH_3)_2C=CH(CH_2)_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$

Bilan réactionnel

Nous ne pouvons ici que reproduire les remarques que nous avons faites en qui concerne l'heptène-2 one-6.

CHAPITRE II

REACTIONS DE L'HYDRURE DE TRIBUTYLETAIN AVEC DES CETONES γ-ETHYLENIQUES

Nous avons déjà vu au cours de chapitres précédents, la grande influence des radiations ultraviolettes en tant que catalyseur des réactions d'addition des trialcoylstannanes et en particulier du tributylstannane. Cette remarque nous a incité à effectuer notre étude sous irradiation ultraviolette. Dans tous les cas, nous avons opéré dans un ballon sec à l'abri de l'air, disposé à une distance constante du brûleur Philips HPK 125.

Dans ces conditions, la température des réactifs est d'environ 70°. Pour chaque opération la durée de réaction a été de neuf heures. Ces conditions expérimentales donnent en général satisfaction dans le cas des fixations du tributylstannane tant sur une liaison éthylénique que sur un carbonyle (65).

I - Hexène-1 one-6

$(C_4H_9)_3SnH$	0,103 mole	30 g
$CH_2=CH(CH_2)_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3$	0,211 mole	20,7 g

Par distillation, après réaction on obtient les fractions suivantes :

1 - $E_{28} = 40\text{-}42°$ 12,2 g

2 - $E_{2,5} = 100\text{-}135°$ 2 g

3 - $E_{2,5} = 153\text{-}155°$ 24,5 g

4 - Queues

La fraction (1) consiste en un mélange d'allylacétone en excès et de l'alcool éthylénique de réduction. Le dosage effectué par chromatographie en phase gazeuse permet de calculer le rendement en alcool, soit 8 %.

La fraction (2) s'avère contenir essentiellement de l'hydrure de tributylétain n'ayant pas réagi.

L'importante fraction $E_{2,5}$ = 153-155° fait l'objet d'une étude particulière.

Enfin les queues de distillation renferment des produits à haute température d'ébullition, principalement de l'hexabutyldiétain.

La présence, dans cette fraction, du produit de double fixation du stannane n'a pas été mise en évidence.

A / ETUDE DE LA FRACTION $E_{2,5}$ = 153-155°

1°) Spectre infrarouge

Le spectre (figure 2) présente une bande très intense à 1720 cm^{-1} caractéristique de la vibration $\nu C{=}O$. Par contre il n'en apparaît aucune dans la région des $\nu C{=}C$ (vers 1600 cm^{-1}). Il semble donc que l'on soit en présence d'un dérivé stannique cétonique : (l'hexylone-5) tributylétain.

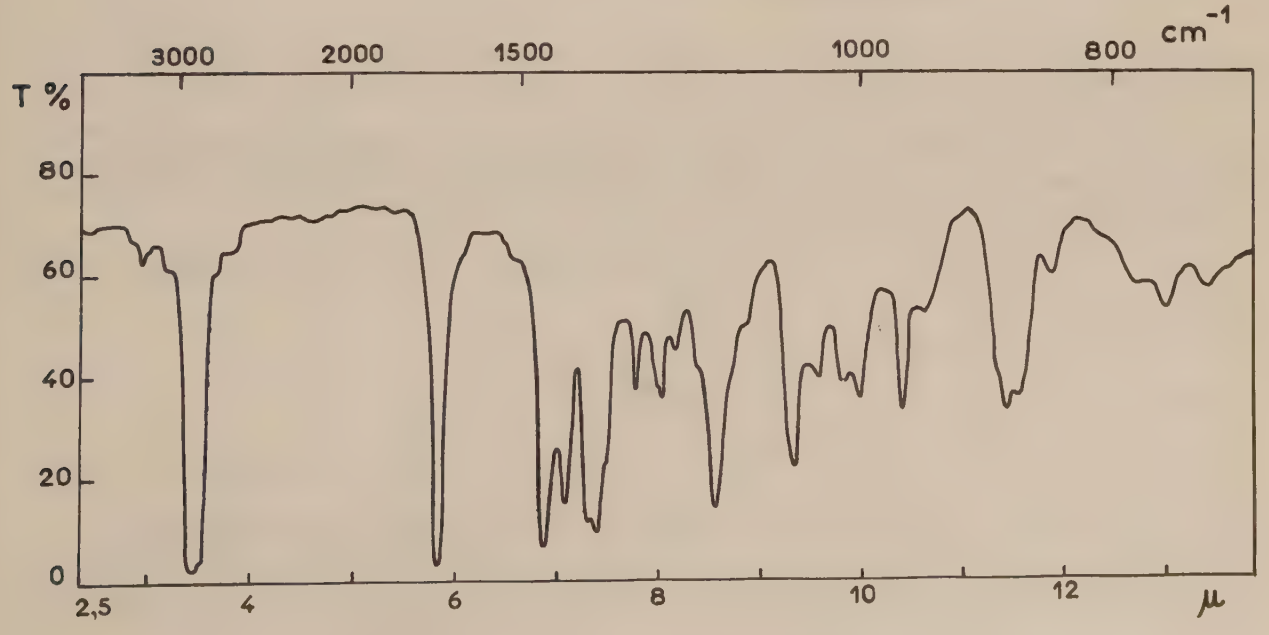


FIGURE 2 - Réaction de l'hexène-1 one-5 avec l'hydrure de tributylétain.
Spectre infrarouge du produit d'addition.

(P.E. 137 ; film)

2°) Caractéristiques

$E_{2,5}$ = 153-155° d_4^{20} = 1,0898 n_D^{20} = 1,4813

RM calculé pour $C_{18}H_{38}OSn$	101,46
trouvé	101,63

Analyse	C %	H %	Sn %
calculé pour $C_{18}H_{38}OSn$	55,53	9,77	30,59
trouvé	55,20	9,89	30,29

3°) Réaction avec l'hydrure de lithium et d'aluminium

12 g (0,031 mole) du composé dont nous cherchons à établir la structure est traité par 1,5 g (0,039 mole) de $LiAlH_4$.

Après hydrolyse et extraction, on sépare par distillation :

1 - E_1 = 85° 1 g

2 - E_1 = 154° 9 g (Rendement : 75 %)

3 - Queues (traces).

La fraction 1 est identifiée par son spectre infrarouge, à de l'hydrure de tributylétain (*).

La fraction 2 présente un spectre infrarouge, des constantes physiques et une analyse quantitative, analogue à celles de l'alcool δ-stannique que nous avons obtenu par fixation de $(C_4H_9)_3SnH$ sur l'hexène-1 ol-5 (page 27).

E_1 = 154° d_4^{20} = 1,0858 n_D^{20} = 1,4853

RM calculé pour $C_{18}H_{40}OSn$	103,01
trouvé	103,26

* La petite quantité de tributylstannane que l'on a récupérée en tête de distillation provient vraisemblablement de la rupture de la liaison Sn-C de la cétone stannique par l'hydrure de lithium et aluminium. Cette scission est cependant peu importante ; ceci est normal si l'on considère l'éloignement relatif de la fonction carbonyle et du groupe tributylétain.

Analyse	C %	H %	Sn %
calculé pour $C_{18}H_4OSn$	54,24	10,23	30,43
trouvé	54,43	10,39	30,28

Il s'agit donc bien de l'(hydroxy-5 hexyl) tributylétain. Ce résultat est par conséquent en faveur d'une structure cétone δ -stannique pour le dérivé d'addition étudié.

$$(C_4H_9)_3Sn(CH_2)_4\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3 \xrightarrow[2/H_2O]{1/LiAlH_4} (C_4H_9)_3Sn(CH_2)_4\underset{\underset{OH}{|}}{C}HCH_3$$

4°) Recoupement de structure

Le composé ci-dessus s'avère en tous points égal à l'(hexylone-5)tributylétain obtenu par hydrolyse de l'acétal stannique

$$(C_4H_9)_3Sn(CH_2)_4\underset{C_2H_5O \quad OC_2H_5}{\overset{/ \quad \backslash}{C}}CH_3$$

dont l'obtention est décrite plus haut.

B/ RESUME

Lors de l'action du tributylstannane sur l'allylacétone, en présence de radiations ultraviolettes, nous avons pu mettre en évidence la formation des produits de réduction directe du carbonyle en faible proportion (8%) et surtout, isoler le produit de monofixation (rendement : 61 %) du stannane sur la liaison éthylénique :

$$(C_4H_9)_3SnH + CH_2{=}CH(CH_2)_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3 \xrightarrow{U.V.} (C_4H_9)_3Sn(CH_4)_4\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3$$

II - Heptène-2 one-6

$(C_4H_9)_3SnH$	0,069 mole	20 g
$CH_3CH{=}CH(CH_2)_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3$	0,138 mole	15,5 g

Après neuf heures d'irradiation, nous soumettons le mélange réactionnel à la distillation. On obtient :

1 -	$E_{25} = 52\text{-}55°$	12 g
2 -	$E_{1,2} = 90 - 146°$	7,8 g
3 -	$E_{1,2} = 146 - 148°$	7 g
4 -	Queues	7,5 g

La fraction 1 est un mélange de crotylacétone en excès et d'heptène-2 ol-6 de réduction : le pourcentage de réduction s'élève ici à 16 %.

La fraction 2 est constituée principalement de tributylstannane alors que dans les queues on retrouve ses produits d'oxydation et décomposition ainsi que de faibles quantités d'oxyde de tributylétain (présence de la bande ν Sn-O-Sn à 780 cm^{-1}).

La troisième fraction ($E_{1,2} = 146\text{-}148°$) est la plus intéressante.

A/ ETUDE DE LA FRACTION $E_{1,2} = 146\text{-}148°$

1°) Test à l'acide acétique : 1 goutte d'acide acétique versée dans une trace de produit provoque un précipité immédiat d'acétate de tributylétain.

2°) Hydrolyse : Quand on manipule ce dérivé à l'air libre, on reconnaît très aisément l'odeur caractéristique de l'heptène-2 ol-6

$$CH_3CH{=}CH(CH_2)_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCH_3$$

Le produit est très sensible à l'humidité ; il est détruit rapidement si l'on réalise son spectre infrarouge à l'air libre entre deux lames de NaCl. On observe alors l'apparition des bandes caractéristiques de l'heptène-2 ol-6 (principalement ν OH vers 3300 cm^{-1}).

Le test positif à l'acide acétique, cette très grande sensibilité à l'eau, ajoutée à la nature des produits d'hydrolyse, permettent de penser que nous sommes en présence d'un dérivé alcoxylé de l'étain et par conséquent de : l'(heptène-2 oxy-6)tributylétain.

$$CH_3CH{=}CH(CH_2)_2\underset{\displaystyle OSn(C_4H_9)_3}{\underset{|}{C}}HCH_3$$

3°) Spectre infrarouge

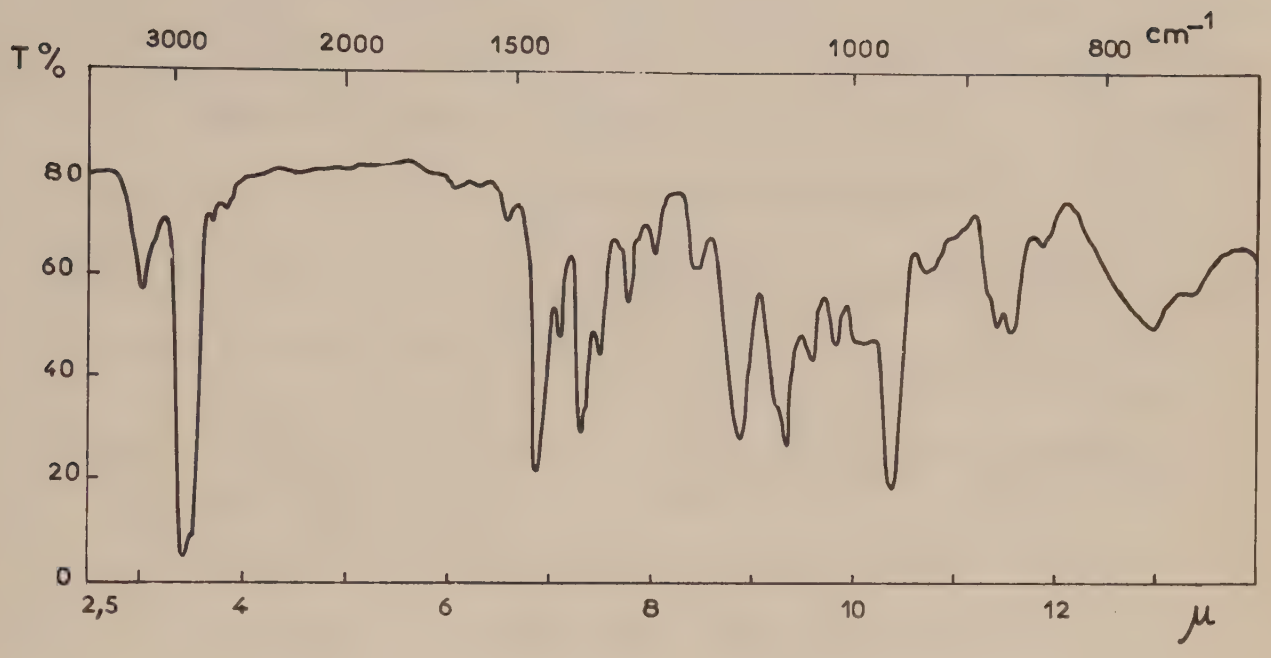


FIGURE 3 - Réaction de l'heptène-2 one-6 avec l'hydrure de tributylétain. Spectre infrarouge du produit d'addition.
(P.E. 137 ; film)

Dans la région de 1750 cm^{-1} à 1500 cm^{-1}, le spectre (figure 3) ne présente aucune bande importante. Signalons simplement vers 1650 cm^{-1} l'existence d'une très faible absorption. L'absence de vibration ν C=O, ainsi que la présence de cette bande extrêmement faible est en accord avec une structure du type alcoxyétain éthylénique. Il n'est, en effet, pas étonnant que la ν C=C soit extrêmement faible en raison de sa position dans la chaîne aliphatique ; l'examen du spectre d'un échantillon d'heptène-2 ol-6 dans la même région spectrale confirme cette observation.

On remarque également la présence dans le spectre de bandes νOH et ν SnOSn venant de l'hydrolyse de l'échantillon en cours de manipulation.

4°) Caractéristiques

$E_{1,2}$ = 146-148° d_4^{20} = 1,0683 n_D^{20} = 1,4755

RM calculé pour $C_{19}H_{40}OSn$	106,88
trouvé	106,30

Analyse	C %	H %	Sn %
calculé pour $C_{19}H_{40}OSn$	56,58	9,93	29,53
trouvé	56,88	9,76	29,75

5°) Recoupement de structure

L'obtention de l'(heptène-2 oxy-6)tributylétain, par une autre voie, a confirmé l'attribution de structure que nous venons de faire.

Nous avons utilisé pour cela la réaction de transalcoxylation du méthoxytributylétain avec l'heptène-2 ol-6.

$$(C_4H_9)_3SnOCH_3 + CH_3CH{=}CH(CH_2)_2\underset{\underset{OH}{|}}{C}HCH_3 \longrightarrow CH_3CH{=}CH(CH_2)_2\underset{\underset{OSn(C_4H_9)_3}{|}}{C}HCH_3 + CH_3OH$$

$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	0,031 mole	10 g
$CH_3CH{=}CH(CH_2)_2\underset{\underset{OH}{|}}{C}HCH_3$	0,064 mole	7,2 g

Après distillation du méthanol produit par la réaction et élimination sous vide de l'excès d'alcool éthylénique, on isole une fraction de 9,3 g (Rdt. : 68 %), en tous points identique à celle du produit de monofixation de l'hydrure de tributylétain sur la crotylacétone.

$E_1 = 147°$ $\quad d_4^{20} = 1,0625$ $\quad n_D^{20} = 1,4748$

RM calculé pour $C_{19}H_{40}OSn$	106,88		
trouvé	106,75		
Analyse	C %	H %	Sn %
calculé pour $C_{19}H_{40}OSn$	56,58	9,93	29,53
trouvé	56,26	9,56	29,73

B/ RESUME

L'hydrure de tributylétain réagit sur l'heptène-2 one-6 en présence de rayons ultraviolets; deux types de réactions sont obtenus :

- Réduction du carbonyle (Rdt. : 16 %)

$$2(C_4H_9)_3SnH + CH_3CH{=}CH(CH_2)_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3 \longrightarrow (C_4H_9)_3SnSn(C_4H_9)_3 + CH_3CH{=}CH(CH_2)_2\underset{\underset{OH}{|}}{C}HCH_3$$

- Addition du stannane sur le carbonyle (Rdt. : 25 %) (*)

$$(C_4H_9)_3SnH + CH_3CH{=}CH(CH_2)_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3 \longrightarrow CH_3CH{=}CH(CH_2)_2\underset{\underset{Osn(C_4H_9)_3}{|}}{C}HCH_3$$

III - Méthyl-2 Heptène-2 one-6

La réaction est conduite selon un schéma identique :

$(C_4H_9)_3SnH$	0,069 mole	20 g
$(CH_3)_2C{=}CH(CH_2)_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3$	0,138 mole	17,3 g

Par distillation, on recueille les fractions suivantes :

1 - E_{27} = 78-81°	14 g
2 - $E_{0,2}$ = 75-147°	7,9 g
3 - $E_{0,2}$ = 147-148°	6,4 g
4 - Queues	7,6 g

La fraction 1 est constituée d'un mélange de méthyl-2 heptène-2 one-6 et de méthyl-2 heptène-2 ol-6. Nous l'avons dosé par chromatographie et avons pu ainsi déterminer un rendement de réduction s'élevant à 13 %.

Les fractions 2 et 4 correspondent au réactif stannique utilisé. (2 est constituée surtout d'hydrure de tributylétain).

A/ ETUDE DE LA FRACTION $E_{0,2}$ = 147-148°

1°) Test à l'acide acétique : positif (précipitation d'acétate de tributylétain).

2°) Hydrolyse : Comme lors de la manipulation précédente, on obtient le méthyl-2 heptène-2 ol-6 accompagné d'oxyde de tributylétain.

* Cette valeur du rendement est vraisemblablement sous-estimée ; nous verrons en détail à propos de l'action du tributylstannane sur la méthyl-2 heptène-2 one-6 qu'une réaction parasite intervient et diminue la quantité d'alcoxyétain récupéré.

3°) Spectre infrarouge

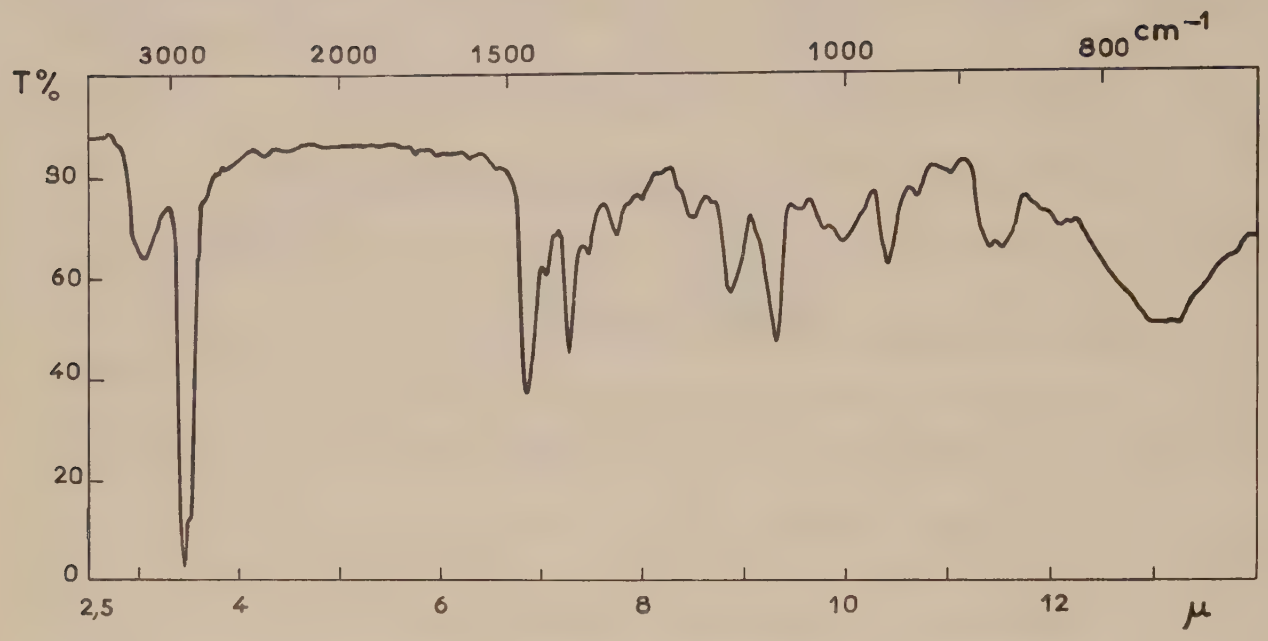


FIGURE 4 - Réaction de la méthyl-2 heptène-2 one-6 avec l'hydrure de tributylétain. Spectre infrarouge du produit d'addition.
(P.E. 137 ; film)

De la même manière que pour l'addition sur l'heptène-2 one-6 le spectre du produit (figure 4) ne présente aucune bande dans la région des vibrations ν C=O et ν C=C. Le spectre du méthyl-2 heptène-2 ol-6 lui-même ne présente qu'une bande ν C=C d'intensité extrêmement faible. On remarque des bandes ν OH et ν SnOSn provenant de l'hydrolyse du produit. Il semble donc que l'on soit en présence d'un dérivé alcoxystannique.

4°) Caractéristiques

$E_{0,2}$ = 147-148°	d_4^{20} = 1,0594	n_D^{20} = 1,4762
RM calculé pour $C_{20}H_{42}CSn$	111,51	
trouvé	111,06	

Analyse	C %	H %	Sn %
calculé pour $C_{20}H_{42}OSn$	57,55	10,07	28,54
trouvé	57,47	9,98	28,26

5°) Recoupement de structure

Nous avons réalisé la transalcoxylation du méthoxytributylétain au moyen du méthyl-2 heptène-2 ol-6.

$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	0,019 mole	6,2 g
$(CH_3)_2C{=}CH(CH_2)_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{\vert}{C}}HCH_3$	0,078 mole	10 g

Après distillation du méthanol formé et de l'excès d'alcool éthylénique on isole 5,5 g (Rdt. : 63 %) d'un produit qui présente des caractéristiques analogues à celles du dérivé obtenu par fixation de l'hydrure de tributylétain sur la cétone. Leurs spectres infrarouges sont superposables.

$E_{1,2}$ = 151-152° $\quad d_4^{20}$ = 1,0553 $\quad n_D^{20}$ = 1,4763

RM calculé pour $C_{20}H_{42}OSn$	111,51
trouvé	111,51

Analyse	C %	H %	Sn %
calculé pour $C_{20}H_{42}OSn$	57,55	10,07	28,54
trouvé	57,58	9,96	28,38

Nous avons donc bien affaire au (méthyl-2 heptène-2 oxy-6)tributylétain :

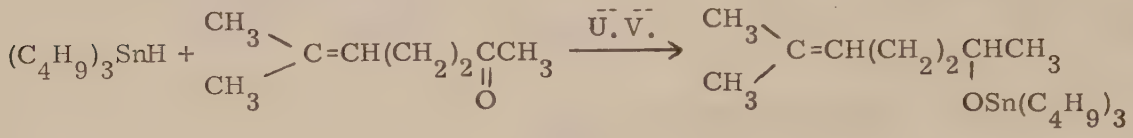
$$(CH_3)_2C{=}CH(CH_2)_2\underset{\displaystyle OSn(C_4H_9)_3}{\underset{\vert}{C}}HCH_3$$

B/ RESUME

Par réaction, catalysée par les rayons ultraviolets de la méthyl-2 heptène-2 one-6 sur le tributylstannane, nous avons observé, comme dans le cas de la crotylacétone :

- réduction directe du carbonyle en alcool (Rdt. : 13 %)

- fixation du stannane sur le carbonyle (Rdt. : 22 %), selon la réaction :



C/ REMARQUES SUR LES REACTIONS PARASITES POUVANT INTERVENIR LORS DE L'ACTION DE $(C_4H_9)_3SnH$ SUR L'HEPTENE-2 ONE-6 ET LA METHYL-2 HEPTENE-2 ONE-6

L'action du stannane sur ces deux molécules conduit à une réduction et une addition au niveau du carbonyle. Si on considère les rendements de ces différentes réactions, on s'aperçoit que le pourcentage total d'utilisation du stannane s'élève à 16 + 25 = 41 % pour l'heptène-2 one-6, et à 13 + 22 = 35 % pour la méthyl-2 heptène-2 one-6.

Or, on ne récupère, dans aucune de ces manipulations, de grandes quantités d'hydrure en excès, mais un résidu chaque fois très volumineux. Les conditions expérimentales ne justifient pas une décomposition aussi importante. Nous avons vérifié dans le cas de la méthylhepténone que cette anomalie est liée à la réaction parasite de l'alcoxyétain d'addition sur le tributylstannane en excès, selon :

En effet, le temps d'irradiation (9 h) que nous avons choisi est trop faible pour que tout le stannane réagisse : après l'élimination de la fraction de tête (cétone + alcool de réduction), nous nous trouvons donc devant un mélange d'alcoxyétain, de stannane et d'hexabutyldiétain. Nous avons remarqué, au cours de la distillation sous vide de ce mélange, une importante élévation de pression, due certainement à l'élimination d'un dérivé volatil. Nous avons pensé qu'il s'agissait de l'alcool éthylénique produit par la réaction dont l'équation est représentée ci-dessus. Parallèlement, on assisterait alors à un abaissement du poids d'alcoxyétain, à la disparition du stannane en excès et à l'augmentation de la quantité d'hexabutyldiétain dans les queues de distillation. Nous avons vérifié cette hypothèse.

Après avoir réalisé la réaction dans les conditions habituelles et éliminé (à basse température et sous vide) la fraction cétone éthylénique + alcool de réduction , nous avons traité le mélange par une importante quantité de triméthylchlorosilane, pendant 6 h. à 100°.

Par distillation, nous récupérons 6 g d'une fraction dont les caractéristiques physiques et le spectre infrarouge sont identiques à celles du (méthyl-2 heptène-2

oxy-6)triméthylsilane de référence (préparé par action de l'hexaméthyl disilazane sur le méthyl-2 heptène-2 ol-6).

E_{24} = 86-90° d_4^{20} = 0,8164 n_D^{20} = 1,4285

RM calculé pour $C_{11}H_{24}OSi$	62,98
trouvé	63,09
Analyse	Si %
calculé pour $C_{11}H_{24}OSi$	14,00
trouvé	13,85

Cette quantité d'alcoxysilane correspond à la présence d'au moins 10 g d'alcoxyétain dans le milieu avant réaction, c'est-à-dire un rendement d'addition de 35 %, alors que par distillation directe du mélange, le rendement est abaissé à 22%. Nous apportons donc la preuve que l'élévation de température nécessaire à la distillation provoque la réaction parasite responsable de l'incertitude sur le rendement de l'addition.

IV - CONCLUSIONS

En résumé, l'action d'hydrures de triorganoétain sur une série de cétones γ -éthyléniques nous a permis d'étudier simultanément les différentes possibilités réactionnelles du carbonyle et de la liaison éthylénique, ainsi que leur compétition.

- L'addition du stannane sur la partie oléfinique de la molécule est favorisée à condition qu'elle se trouve en bout de chaîne, ce qui est le cas de l'hexène-1 one-5.

Cependant, cette réaction est concurrencée par la réduction du carbonyle surtout pour des températures plus élevées.

- Lorsque la liaison éthylénique n'est plus en bout de chaîne et de plus en plus encombrée (un ou deux groupes méthyles) la réaction d'addition sur la double liaison n'est plus observée et les réactions du carbonyle, compatibles avec la nature du stannane utilisé, apparaissent :

- réduction pour $(C_6H_5)_3SnH$

- addition et réduction pour $(C_4H_9)_3SnH$

Nous retrouvons donc dans le cas des cétones γ-éthyléniques un résultat identique à celui obtenu à propos des alcools et acétals γ-éthyléniques (cf. Ière partie, 1er chapitre) : les dérivés d'addition se forment uniquement lorsque la double liaison se trouve en bout de chaîne.

Les résultats que l'on trouve dans la littérature apportent une confirmation à nos observations ; en effet, à notre connaissance, les seules fixations sur des oléfines à double liaison non terminale ont été réalisées avec des molécules activées par conjugaison : c'est le cas par exemple du nitrile crotonique (57) ou du crotonate d'éthyle (58), (122).

Nous n'avons pas trouvé de résultats concernant des additions sur des oléfines non activées, à double liaison non terminale (l'influence stérique du volumineux groupe R_3Sn peut être responsable de cet état de fait).

Dans le cas des cétones γ-éthyléniques que nous avons envisagées pour cette étude, on peut considérer, du fait de l'éloignement des deux fonctions, que la liaison éthylénique n'est pas suffisamment activée. Il est alors normal de n'observer la fixation du stannane sur cette dernière que dans le cas où elle est terminale.

QUATRIEME PARTIE

REACTIONS D'HYDRURES DE TRIORGANOETAIN AVEC LES CETONES ETHYLENIQUES CONJUGUEES

GENERALITES

I - INTRODUCTION

Nous avons rappelé lors de la première partie l'historique des réactions des hydrures organostanniques avec les composés carbonylés. C'est ainsi que nous avons pu voir que les premières expériences réalisées avaient porté sur des cétones éthylé-niques conjuguées (80), (81) :

$$(C_6H_5)_2SnH_2 + CH_2{=}CHC(=O)CH_3 \longrightarrow (C_6H_5)_2Sn + CH_2{=}CHCH(OH)CH_3$$

$$2(C_6H_5)_3SnH + CH_2{=}CHC(=O)CH_3 \longrightarrow (C_6H_5)_3SnSn(C_6H_5)_3 + CH_2{=}CHCH(OH)CH_3$$

Dans tous les cas, leurs auteurs n'isolent aucun produit d'addition, ni sur la liaison éthylénique, ni sur le carbonyle. L'action des hydrures organostanniques équivaut d'après eux à une réduction du carbonyle. Elle conduit à un alcool α-éthylénique, accompagné de diorganoétain polymère ou d'hexaorganodiétain, selon la nature du stannane utilisé. En particulier, la réaction du dihydrure de diphénylétain sur la méthyl-2 pentène-2 one-4 (oxyde de mésityle) permet d'isoler uniquement le méthyl-2 pentène-2 ol-4 à côté du diphénylétain (46), (80).

Pour notre part, nous avons envisagé les réactions du triphényl- et du tributylstannane sur diverses cétones α-éthyléniques : méthyl-2 pentène-2 one-4 (oxyde de mésityle), diméthyl-2,6 heptadiène-2,5 one-4 (phorone), diméthyl-2,6 heptène-2 one-4 (dihydrophorone), pentène-2 one-4 (méthylpropénylcétone) et butène-1 one-3 (méthylvinylcétone), ainsi que sur un aldéhyde α-éthylénique : le méthyl-2 butène-2 al-4 (diméthylacroleine).

Les réactions que nous avons observées ont été souvent complexes, mais on peut dire, de façon générale, que les résultats principaux font intervenir une attaque des stannanes aux bornes 1-4 des systèmes conjugués (123).

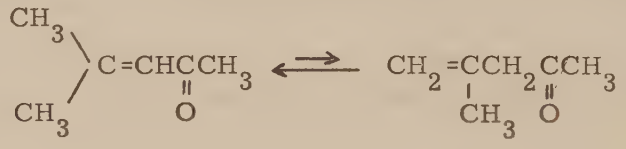
En aucun cas nous n'avons observé la réduction du carbonyle telle qu'elle avait été décrite : il n'a pas été possible d'obtenir d'alcool α-éthylénique, sauf peut-être, comme nous le verrons, dans le cas de la méthylvinylcétone qui semble particulier.

Après avoir décrit brièvement les méthodes de préparation des dérivés organiques, nous envisagerons leurs réactions avec successivement, les hydrures de triphényl- et de tributylétain.

II - PREPARATION DES CETONES ET ALDEHYDES α-ETHYLENIQUES

1°) Oxyde de mésityle

L'oxyde de mésityle du commerce contient un mélange de deux formes isomères en proportions assez variables. Il s'agit en fait d'un équilibre entre le dérivé conjugué méthyl-2 pentène-2 one-4 et la forme β-éthylénique, méthyl-2 pentène-1 one-4 (entre 5 et 15 %) ;



I II

Ces deux produits, qui possèdent des températures d'ébullition différentes, peuvent être séparés par distillation fractionnée au moyen d'une puissante colonne (124). Pour notre travail, nous avions besoin de quantités assez importantes de l'isomère conjugué, aussi nous avons réalisé leur séparation par chromatographie en phase gazeuse préparative.

La figure 5 représente le chromatogramme obtenu lors de la séparation de 5 ml d'oxyde de mésityle commercial. Les deux fractions sont identifiées par spectrographie infrarouge après que leur pureté ait été contrôlée à nouveau par chromatographie analytique.

De cette manière, nous avons pu obtenir des quantités de l'ordre de 10 g par heure en isomère I pur :

$E_{763} = 128°$ $\quad d_4^{20} = 0,8553$ $\quad n_D^{20} = 1,4458$

RM calculé pour $C_6H_{10}O$	29,44
trouvé	30,54

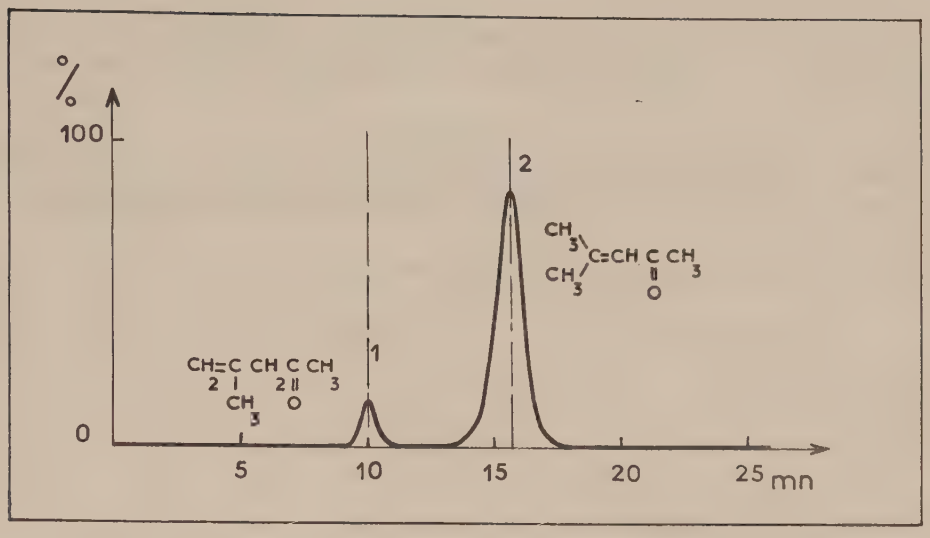


FIGURE 5 - Chromatographie préparative de l'oxyde de mésityle du commerce.
(Mégachrom ; Colonnes Apiezon L - Firebrick ; T = 95° ; Pressions l.b.s. : 11-1,5; Hélium)

Nous avons vérifié que l'isomère conjugué n'était pas transformé en II dans les conditions expérimentales de nos réactions (irradiation ultraviolette, présence d'hydrures de triorganoétain).

L'équilibre ne réapparaît d'ailleurs que très lentement : un échantillon de I étudié plus de deux mois après sa séparation, s'avère toujours chromatographiquement pur.

2°) Phorone

Nous avons employé un produit commercial, rectifié, avant usage.

3°) Dihydrophorone

Comme nous le verrons dans l'exposé des résultats, l'hydrure de tributylétain s'additionne sur la phorone en conduisant à un dérivé qui, par hydrolyse, libère la dihydrophorone. Nous avons utilisé un produit préparé par cette voie.

4°) Méthylpropénylcétone

Ce composé est préparé par condensation de l'acétaldéhyde et de l'acétone en milieu basique (125). La déshydratation du cétol ainsi obtenu est effectuée en présence d'iode.

On isole la cétone éthylénique attendue avec un rendement très faible (environ 10%) ; sa purification est réalisée par chromatographie préparative.

Ses caractéristiques sont les suivantes :

$E_{760} = 122°$ $\quad d_4^{20} = 0,8556$ $\quad n_D^{20} = 1,4360$

RM calculé pour C_5H_8O	24,81
trouvé	25,56

5°) Méthylvinylcétone

Produit commercial distillé avant usage.

6°) Diméthylacroleine

Nous l'avons préparée selon la méthode décrite par M. JULIA (126) : condensation, en présence d'étherate de BF_3, d'acétal diéthylique de l'acétone et d'éther d'éthyle et de vinyle. On obtient ainsi le triéthoxy-1,1,3 méthyl-3 butane qui est hydrolysé en deux étapes par des solutions de H_3PO_4.

La diméthylacroléine présente les caractéristiques suivantes :

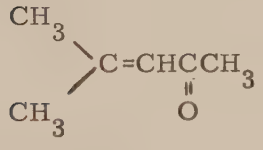
$E_{755} = 117-118°$ $\quad d_4^{20} = 0,8778$ $\quad n_D^{20} = 1,4560$

RM calculé pour C_5H_8O	24,81
trouvé	26,01

CHAPITRE I

REACTIONS DE L'HYDRURE DE TRIPHENYLETAIN AVEC DES CETONES α-ETHYLENIQUES

I - OXYDE DE MESITYLE

$(C_6H_5)_3SnH$	0,057 mole	20 g
	0,114 mole	11,2 g

Après avoir balayé le ballon réactionnel par un courant d'azote, on chauffe le mélange des réactifs à 150° pendant cinq heures.

On assiste à une lente prise en masse du milieu. Il n'y a pas de dégagement gazeux.

Après refroidissement, on distille une fraction sous pression réduite, E_{26} = 36-38° (10,2 g).

Il reste dans le ballon 19,4 g de résidu solide.

Etude de la fraction liquide

a) Spectre infrarouge

A côté du spectre de l'oxyde de mésityle, on observe de nouvelles absorptions correspondant à celles de l'isobutylméthylcétone. Aucune bande n'apparaît dans la région des vibrations νOH, excluant ainsi la présence d'alcool α-éthylénique.

b) Action de la dinitro-2,4 phénylhydrazine

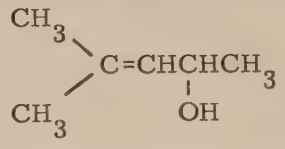
On obtient, après précipitation de la dinitro-2,4 phénylhydrazone de l'oxyde de mésityle en excès (124), des cristaux F = 94°.

La dinitro-2,4 phénylhydrazone de l'isobutylméthylcétone présente une température de fusion F = 95° (127).

c) Chromatographie

L'étude a été réalisée sur des colonnes permettant la séparation des différentes cétones et alcools que l'on pouvait attendre (figure 6).

Le chromatogramme obtenu confirme la présence d'isobutylméthylcétone à côté de l'oxyde de mésityle en excès. L'absence du pic de l'alcool α-éthylénique



est vérifiée au moyen d'un échantillon pur, obtenu par réduction de l'oxyde de mésityle avec l'isopropylate d'aluminium en présence d'isopropanol (128). Cette préparation conduit en réalité à un mélange complexe que l'on a séparé par chromatographie préparative. Le méthyl-2 pentène-2 ol-4 est identifié par son spectre infrarouge (νOH : important massif autour de 3350cm^{-1} ; νCH éthylénique : 3020 cm^{-1} ; νC=C : 1660 cm^{-1}).

A l'aide de mélanges d'isobutylméthylcétone et d'oxyde de mésityle de composition connue, nous avons évalué la quantité de cétone saturée : l'"hydrogénation" observée est quantitative par rapport à l'hydrure de triphénylétain. En fait, nous verrons qu'il ne s'agit pas d'une addition directe de l'hydrogène.

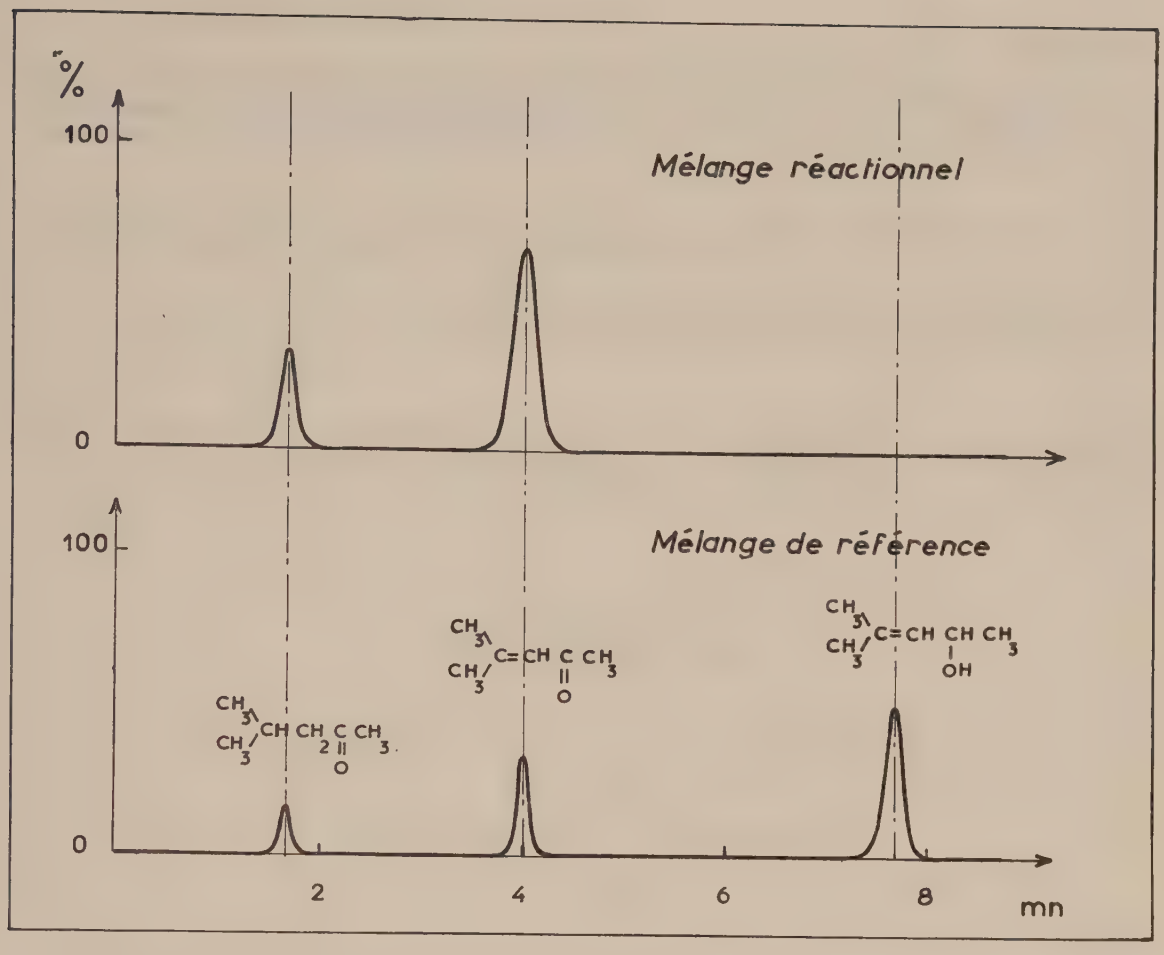


FIGURE 6 - Réaction de l'oxyde de mésityle avec l'hydrure de triphénylétain.
Etude chromatographique de la fraction liquide.
(G et G ; Colonnes glycérol 30 °/₀ - célite ; T = 74° ; Pressions mm Hg :
E = 640, S = 515 ; débit azote : 1,5 l/h)

Etude de la fraction solide

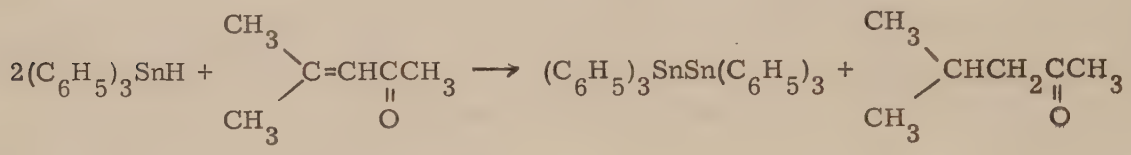
Comme on pouvait s'y attendre, par cristallisation fractionnée, on n'isole aucun dérivé d'addition, mais uniquement de l'hexaphényldiétain, accompagné de quelques traces de tétraphénylétain.

Conclusion

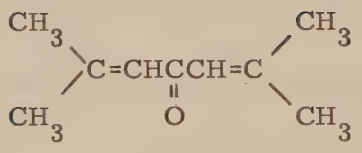
Les résultats déjà obtenus par d'autres auteurs dans le domaine de la réaction des stannanes avec les cétones α-éthyléniques, permettaient de prévoir dans ce cas la formation de méthyl-2 pentène-2 ol-4.

Nous n'avons pas trouvé trace de ce dérivé dans les produits de réaction. Par contre, on obtient l'isobutylméthylcétone avec un rendement quantitatif.

L'équation globale de réaction s'écrit donc :



II - PHORONE

$(C_6H_5)_3SnH$	0,050 mole	17,5 g
	0,103 mole	14,2 g

Le mélange, sous azote, est chauffé pendant 5 heures à 150°. Il se prend partiellement en masse lors du refroidissement.

On récupère par distillation ($E_{0,8}$ = 46-48°) une fraction liquide pesant 13 g.

La partie solide, que l'on cristallise dans le benzène, est constituée d'hexaphényldiétain et de traces des produits de décomposition du stannane.

Etude de la fraction liquide

a) Spectre infrarouge

Le spectre infrarouge ne comporte pas de bande d'absorption νOH ; on remarque, à côté de la phorone en excès, la présence de celles qui correspondent à la dihydrophorone.

b) Chromatographie

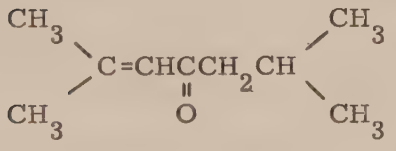
La présence de dihydrophorone dans le mélange est confirmée ; on discerne également un pic de faible intensité qui est identifié à la diisobutylcétone. Le rendement de réduction est quantitatif .

Conclusion

De la même façon que pour l'oxyde de mésityle, l'hydrure de triphénylétain réduit la phorone (cétone α,α'-diéthylénique) en conduisant à la dihydrophorone (cétone α-éthylénique).

Tout se passe comme si on avait réalisé une hydrogénation d'une seule des deux liaisons éthyléniques. La faible quantité de diisobutylcétone s'explique, comme nous allons le voir ci-dessous, par l'action du triphénylstannane sur la dihydrophorone.

III - DIHYDROPHORONE

$(C_6H_5)_3SnH$	0,020 mole	7,1 g
	0,040 mole	5,6 g

Après cinq heures de chauffage à 150°, la plus grande partie du milieu réactionnel est solidifiée.

Par distillation sous pression réduite, on obtient une fraction de 5,3 g E_{30} = 77-81°

La fraction solide reprise dans le benzène conduit à 6,8 g d'hexaphényldiétain (F=231-232°).

Etude de la fraction liquide

a) Spectre infrarouge

Le spectre infrarouge ne présente pas de bandes d'absorption νOH correspondant à un alcool α-éthylénique. Par contre, on note la présence des bandes correspondant à la diisobutylcétone.

b) Chromatographie

L'analyse chromatographique confirme les observations faites lors de l'étude infrarouge. La quantité de diisobutylcétone dans la dihydrophorone en excès est évaluée : elle correspond à un rendement de réduction quantitatif.

Conclusion

Comme dans les cas précédents, nous observons uniquement la formation d'une cétone saturée en l'occurence la diisobutylcétone ; l'hexaphényldiétain est le seul produit organostannique récupéré.

IV - METHYLPROPENYLCETONE

$(C_6H_5)_3SnH$	0,043 mole	15 g
$CH_3CH{=}CHC(=O)CH_3$	0,086 mole	7,2 g

Dans les mêmes conditions que précédemment, on isole 5,8 g de liquide (E_{130} = 58-59°), puis 13,3 g d'hexaphényldiétain.

La fraction liquide renferme uniquement la méthylpropylcétone à côté de la cétone α-éthylénique : le rendement de réduction est quantitatif.

L'absence de méthylpropénylcarbinol a été contrôlée par chromatographie à l'aide d'échantillons purs (préparés par action du bromure de méthylmagnésium sur l'aldéhyde crotonique et également par action de l'hydrure de lithium et aluminium sur la cétone éthylénique de départ).

V - METHYLVINYLCETONE

$(C_6H_5)_3SnH$	0,028 mole	10 g
$CH_2{=}CHC(=O)CH_3$	0,057 mole	4 g

L'instabilité de la méthylvinylcétone, surtout en l'absence d'inhibiteur de polymérisation, nous a amené à effectuer nos expériences à des températures beaucoup moins élevées que dans le cas des autres cétones éthyléniques.

Nous avons signalé, au début de ce chapitre, que cette réaction avait déjà été envisagée par J.G. NOLTES et G.J.M. VAN DER KERK (81) ; ces auteurs rapportent l'obtention de méthylvinylcarbinol accompagné d'hexaphényldiétain. Les premières expériences que nous avons réalisées nous ont conduit à des résultats sensiblement différents. Cependant, ne connaissant pas les conditions expérimentales de leurs expériences, nous avons réalisé trois essais : l'un à température ambiante pendant 15 heures, l'autre à 50° pendant 0,5 heure, enfin le troisième à 70° pendant 5 heures. Nos résultats, quelles que soient les conditions, ont été identiques à de faibles différences de rendement près. Nous décrivons ci-dessous le premier cas envisagé.

On assiste à une lente prise en masse du mélange en cours de réaction. Puis on récupère, sous vide, dans un piège refroidi par un bain d'acétone et de neige carbonique, 3,2 g d'une fraction liquide.

Le résidu solide, qui pèse 9,6g, est identifié à de l'hexaphényldiétain.

La fraction liquide présente un spectre infrarouge exempt des absorptions caractéristiques du méthylvinylcarbinol. L'analyse chromatographique confirme cette observation, mais indique par contre la présence d'une quantité importante d'éthylméthylcétone.

A l'aide de mélanges étalons, nous avons évalué à 55 % le rendement de réduction de la méthylvinylcétone en éthylméthylcétone. La réaction que nous avons observée s'écrit par conséquent :

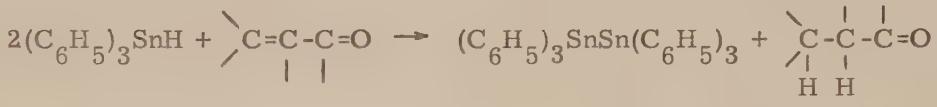
$$2(C_6H_5)_3SnH + CH_2{=}CH\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3 \longrightarrow (C_6H_5)_3SnSn(C_6H_5)_3 + CH_3CH_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3$$

Elle est du type de celle que nous avons obtenue avec les cétones éthyléniques précédentes et diffère de celle décrite par les auteurs cités plus haut.

Il est possible que ceux-ci aient réalisé leur expérience dans des conditions différentes des nôtres. Signalons cependant qu'au cours des nombreux essais que nous avons effectués avec ces réactifs, il nous est arrivé, une fois, d'observer la formation d'une faible quantité de méthylvinylcarbinol à côté de l'éthylméthylcétone. Nous n'avons cependant pas cherché à déterminer les conditions favorables à l'apparition de l'alcool α-éthylénique.

VI - CONCLUSIONS

Dans les cas que nous avons envisagés, et contrairement à ce que l'on pouvait attendre au vu des résultats antérieurs, l'action de l'hydrure de triphénylétain sur les cétones α-éthyléniques conduit à une "hydrogénation" sélective de la liaison éthylénique. On observe, en conséquence, la formation d'une cétone saturée (ou α-éthylénique dans le cas de la phorone) à côté de l'hexaphényldiétain.

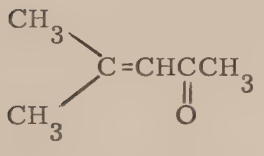


Le mécanisme de cette réduction, qui sera discuté dans la partie V, fait vraisemblablement intervenir une attaque analogue à celle proposée pour les cétones saturées ; la différence réside dans le fait qu'ici elle a lieu en 1-4, et conduit, par l'intermédiaire de la forme énolique, à la cétone saturée.

CHAPITRE II

REACTIONS DE L'HYDRURE DE TRIBUTYLETAIN AVEC DES CETONES α -ETHYLENIQUES

I - OXYDE DE MESITYLE

$(C_4H_9)SnH$	0,141 mole	40,9 g
	0,283 mole	27,8 g

Le mélange sous atmosphère d'azote, protégé par des colonnes desséchantes, est irradié pendant 18 heures au moyen d'un brûleur à vapeur de mercure (température environ 70°).

Après réaction, on sépare par distillation les fractions suivantes :

1 - E_{27} = 37-38°	16,1 g
2 - E_1 = 85-122°	6 g
3 - E_1 = 122-123°	28,8 g
4 - Résidu	12,3 g

A/ ETUDE ANALYTIQUE

1°) Fraction 1

Elle est identifiée chromatographiquement à un mélange d'isobutylméthylcétone et d'oxyde de mésityle. On peut donc penser que, de la même manière qu'avec le triphénylstannane, une réduction de la cétone éthylénique en cétone saturée est intervenue. L'évaluation de la quantité d'isobutylméthylcétone indique cependant un rendement de réduction légèrement supérieur à celui qu'il est normal d'attendre, compte tenu des différents autres produits de réaction. Nous allons voir que le constituant de la fraction 3 est extrêmement hydrolysable et libère de cette façon l'isobutylméthylcétone : on peut donc raisonnablement penser que la quantité trop élevée d'isobutylméthylcétone correspond à une hydrolyse accidentelle. Cette hypothèse est confirmée par la présence de quantités importantes d'oxyde de tributylétain dans les queues de réaction. On constate d'autre part, qu'en augmentant le rapport stannane sur cétone éthylénique, on améliore la quantité de produit d'addition, résultat lié à la difficulté de débarrasser totalement l'oxyde de mésityle des dernières traces d'humidité.

Il reste néanmoins vrai que lors de la réaction, on note un certain pourcentage de réduction de l'oxyde de mésityle par le tributylstannane. Nous le déterminerons par dosage de la quantité d'hexabutyldiétain qui lui correspond dans les queues de réaction.

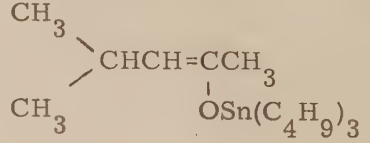
2°) Fraction 2

Elle contient à la fois de l'hydrure de tributylétain n'ayant pas participé à la réaction et les têtes de la fraction 3.

3°) Fraction 3

Cette fraction est extrêmement hydrolysable comme nous l'avons vu ; on peut en particulier suivre sa très rapide dégradation sur le prisme d'un réfractomètre.

Ses constantes physiques et son analyse sont en accord avec un dérivé de monofixation. Nous verrons grâce à l'étude de sa réactivité chimique et de ses caractéristiques physicochimiques, que l'on a affaire à un dérivé d'addition en 1-4 de l'hydrure de tributylétain sur l'oxyde de mésityle :



E_1 = 122-123° d_4^{20} = 1,0803 n_D^{20} = 1,4758

RM calculé pour $C_{18}H_{38}OSn$ 102,25

trouvé 101,53

Analyse

	C %	H %	Sn %
calculé pour $C_{18}H_{38}OSn$	55,53	9,77	30,59
trouvé	54,84	9,60	30,99

28,8 g de ce dérivé correspondent à un rendement de fixation de 53 % par rapport à l'hydrure de tributylétain de départ. (environ 62 % par rapport au stannane utilisé).

En utilisant des rapports $\frac{\text{stannane}}{\text{oxyde de mésityle}}$ = 1 et 2 , nous avons obtenu des rendements d'addition s'élevant respectivement à 70 et 75 % par rapport à la quantité de stannane utilisée (cf. remarque ci-dessus).

4°) Fraction 4 : résidu

Cette fraction pesant 12,3 g a été soumise à une distillation sous pression réduite. On obtient ainsi 8,4 g d'un liquide d'indice de réfraction

n_D^{20} = 1,4935 $E_{0,6}$ = 163-165°

Analyse

	Sn %
calculé pour $C_{24}H_{54}Sn_2$	41,03
calculé pour $C_{24}H_{54}Sn_2O$	39,93
trouvé	41,02

Son spectre infrarouge indique la présence d'une quantité importante d'oxyde de tributylétain caractérisé par une très intense absorption à 780 cm^{-1} (ν SnOSn). Après avoir vérifié qu'un échantillon d'hexabutyldiétain pur ne présentait aucune absorption importante dans cette région, nous avons cherché à doser la quantité d'oxyde de tributylétain dans le mélange ; en supposant grâce à l'examen complet du spectre infrarouge et au dosage d'étain, que ces deux produits sont les seuls constituants du mélange, on peut alors déduire, par différence, la quantité d'hexabutyldiétain.

Le dosage a été effectué en comparant, dans la région de 780 cm^{-1}, une solution de la fraction à étudier, à des mélanges d'oxyde de tributylétain et d'hexabutyldiétain en quantités connues dans le même solvant (figure 7).

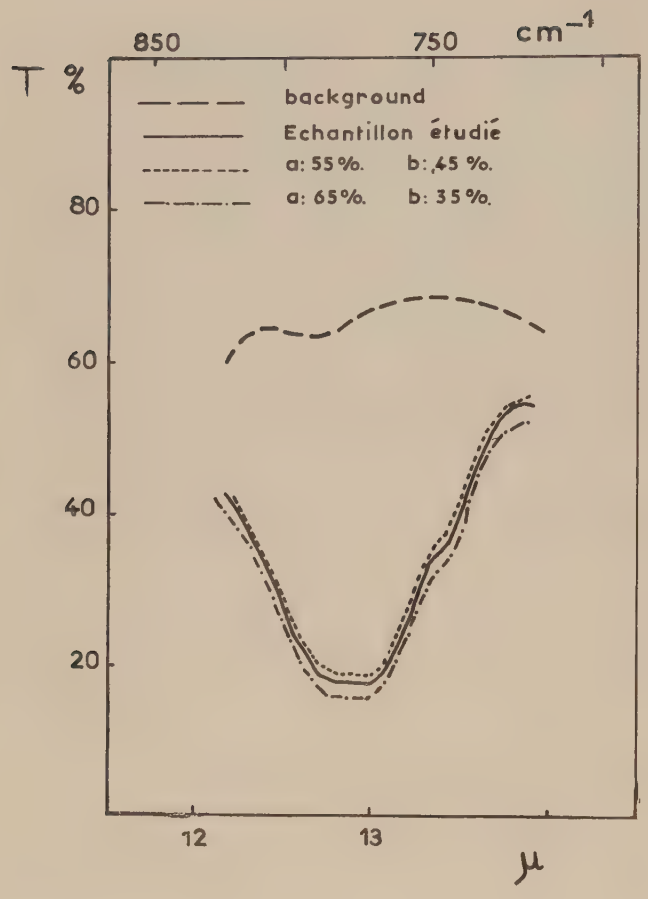
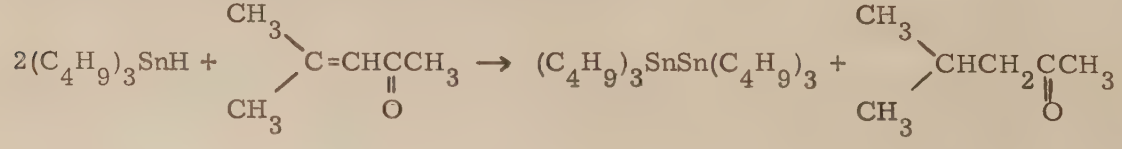


FIGURE 7 - Réaction de l'oxyde de mésityle avec l'hydrure de tributylétain. Dosage de l'oxyde de tributylétain (a) et de l'hexabutyldiétain (b) dans la fraction 4.
(L. NaCl ; solution 0,1 mole.l^{-1} dans le cyclohexane ; épaisseur : 0,25 mm).

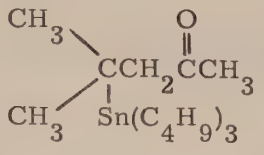
Le spectre de la fraction 4 s'identifie au mélange formé de 60 % du premier constituant et de 40 % du second. La précision de ces mesures est de l'ordre de $\pm$ 5 %.

On peut alors admettre que les queues de distillation contiennent environ 3,4 g d'hexabutyldiétain, ce qui correspond par conséquent à un rendement de réduction de l'ordre de 8 % selon l'équation globale :

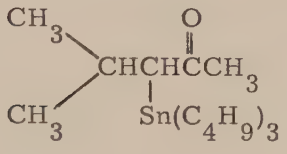


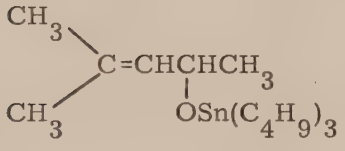
B/ STRUCTURE DU PRODUIT D'ADDITION

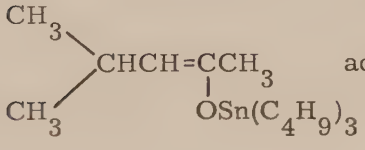
Quatre structures peuvent être imaginées pour le dérivé d'addition de tributylstannane sur l'oxyde de mésityle :

I 

addition sur la liaison éthylénique

II 

III  addition sur le carbonyle

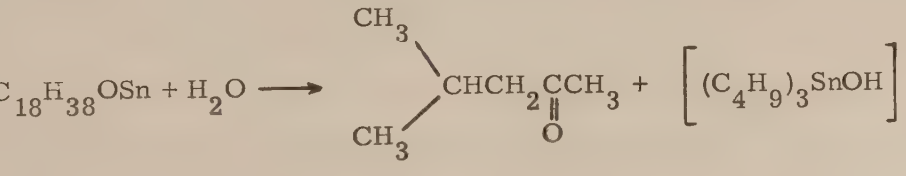
IV  addition en 1-4 (susceptible d'isomèrie géométrique cis-trans)

Des arguments chimiques et l'examen des données spectrales en infrarouge et en résonance magnétique nucléaire vont nous permettre de déterminer la structure réelle de ce composé.

1°) Par voie chimique

a) Hydrolyse

Elle conduit uniquement, et immédiatement, à l'oxyde de tributylétain et à l'isobutylméthylcétone, selon :



b) Action de l'acide benzoïque

$C_{18}H_{38}OSn$	0,026 mole	10 g
C_6H_5COOH	0,026 mole	3,2 g

Le dérivé stannique est versé goutte à goutte dans l'acide benzoïque. L'addition est exothermique. On sépare par distillation :

1 - E_{760} = 117-118° 2 g

identifié à l'isobutylméthylcétone

2 - E_1 = 164-167° 7,5 g n_D^{20} = 1,5164

dont le spectre infrarouge se superpose à celui d'un échantillon pur de benzoate de tributylétain.

Analyse

	Sn %
calculé pour $C_{19}H_{32}OSn$	28,95
trouvé	28,72

Cette scission correspond donc à l'équation :

$$C_{18}H_{38}OSn + C_6H_5COOH \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ \quad CHCH_2CCH_3 \\ \diagup \quad\quad \| \\ CH_3 \quad\quad O \end{matrix} + C_6H_5COOSn(C_4H_9)_3$$

c) Action de l'hydrure de tributylétain

$C_{18}H_{38}OSn$	0,052 mole	20 g
$(C_4H_9)_3SnH$	0,052 mole	15 g

On irradie le mélange par les rayons ultraviolets durant 18 heures, puis on distille sous pression réduite.

Après avoir séparé quelques gouttes d'isobutylméthylcétone et récupéré d'importantes quantités des réactifs de départ, on isole une fraction :

E_1 = 164-166° 4,7 g

et un résidu de 2,4 g

Le dosage par spectrographie infrarouge de la fraction E_1 = 164-166° indique qu'elle contient environ 50 % d'hexabutyldiétain (accompagné d'oxyde de tributylétain provenant de l'hydrolyse du produit d'addition lors de la manipulation).

Au cours de la réaction, on a donc obtenu environ $\frac{4,7}{2} \simeq 2,4$ g d'hexabutyldiétain, ce qui correspond à une réaction de scission avec faible rendement (environ 8%) dû aux conditions expérimentales :

$$C_{18}H_{38}OSn + (C_4H_9)_3SnH \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ \quad CHCH_2CCH_3 \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix} \quad \begin{matrix} \\ \\ \| \\ O \end{matrix} + (C_4H_9)_3SnSn(C_4H_9)_3$$

d) Action du chlorure d'acétyle

$C_{18}H_{38}OSn$	0,116 mole	45,1 g
CH_3COCl	0,140 mole	11 g

On verse le chlorure d'acétyle dans le produit stannique. Une très forte élévation de température intervient. Après refroidissement, on élimine l'excès de chlorure d'acide sous pression réduite, puis on sépare :

1 - E_{33} = 55-58° 13,5 g

2 - $E_{0,7}$ = 113-114° 35,2 g

3 - Résidu

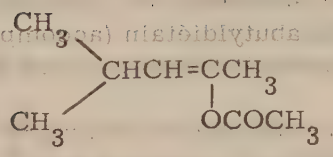
La fraction 1, après redistillation, présente les caractéristiques suivantes :

$d_4^{20} = 0,8874$ $n_D^{20} = 1,4165$

RM calculé pour $C_8H_{14}O_2$	40,47
trouvé	40,20

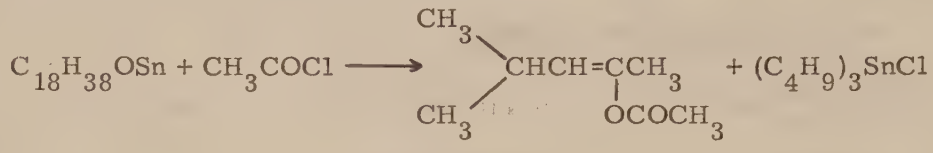
Analyse	C %	H %
calculé pour $C_8H_{14}O_2$	67,61	9,86
trouvé	66,89	9,62

Ces valeurs sont identiques à celles qui ont été déjà données pour l'acétoxy-2 méthyl-4 pentène-2 (129). Rendement d'obtention : 82 %.



Les spectres infrarouges et de résonance magnétique nucléaire sont en accord avec cette attribution. Il s'agit en fait, comme nous le verrons en détail plus loin, d'un mélange des deux isomères cis et trans de cet ester d'énol.

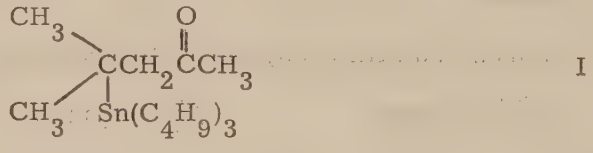
La fraction 2, quant à elle, est constituée de chlorure de tributylétain comme le montrent ses caractéristiques et un dosage d'halogène.



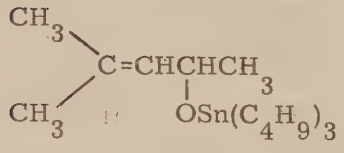
e) Conclusion

La nature des réactions et des produits obtenus permet déjà d'éliminer deux possibilités quant à la structure du produit d'addition étudié.

Si l'on envisage uniquement les produits de scission non stanniques, c'est-à-dire l'isobutylméthylcétone et les esters d'énols, on est amené à rejeter aussitôt les structures I et III.



I



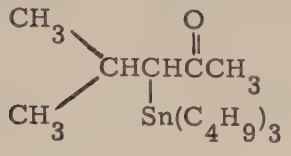
III

En effet, dans la structure I, l'atome d'étain est assez éloigné de la fonction carbonyle pour assurer à la liaison Sn-C une stabilité à l'épreuve des réactifs que nous lui avons opposés. Les réactions observées excluent cette possibilité. De plus, la formation d'un tel produit est fort improbable, car elle nécessite la fixation du stannane sur la liaison éthylénique dans un sens tel que le fragment stannique R_3Sn très volumineux serait relié au carbone le plus encombré, ce qui n'est jamais observé.

La structure III, quant à elle, doit être sensible aux quatre réactifs utilisés. Les trois premiers conduiraient dans cette hypothèse au méthyl-2 heptène-2 ol-4 et le dernier à un ester α-éthylénique.

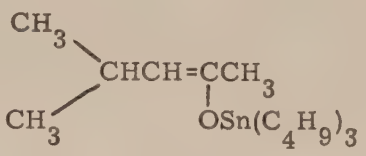
Nous n'avons pas observé la présence de tels dérivés.

Seules subsistent donc les structures :



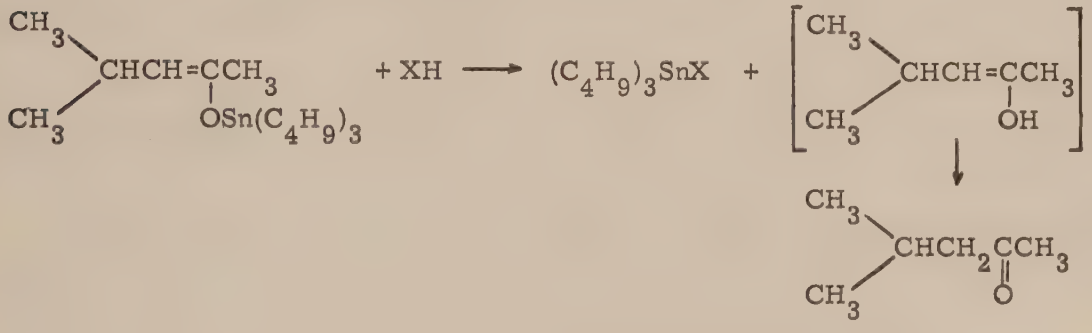
II

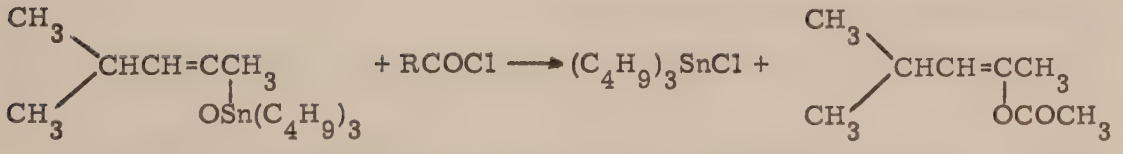
et



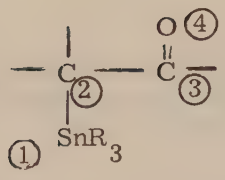
IV

On pourrait penser, a priori, que seule la structure IV correspond à la réalité, de par la nature des produits de scission.

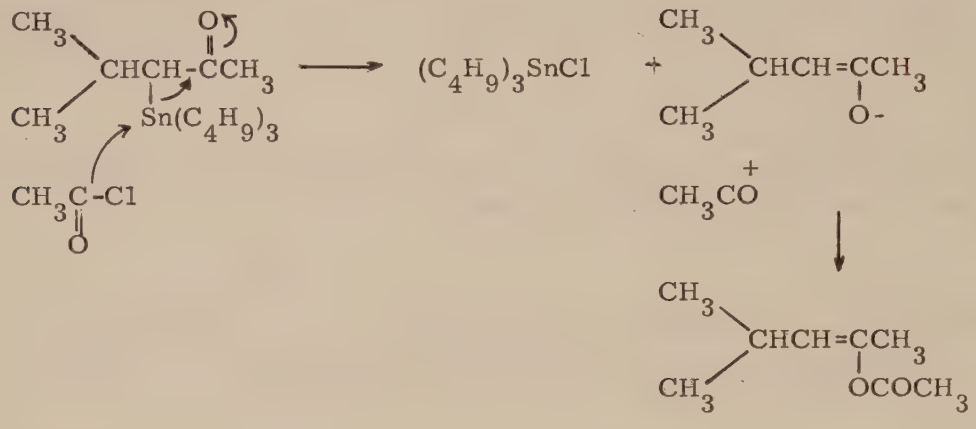




En fait, il en est de même pour la structure II. Il a été montré, en effet, que de tels dérivés, du type cétones α-stanniques, présentent une fragilité particulière vis-à-vis des réactifs polaires (en particulier l'eau (130), les halogénures d'acides (131), l'hydrure de lithium et d'aluminium (132). Cette réactivité est interprétée en faisant intervenir une conjugaison particulière du type σ-π entre le carbonyle cétonique et la liaison Sn-C (133). De ce fait, il devient possible d'observer sur de tels systèmes aussi bien des réactions en 1-2 qu'en 1-4 (133).



La formation d'isobutylméthylcétone par action de l'eau, de l'acide benzoïque ou du tributylstannane sur II peut s'interpréter tant par une réaction en 1-2 qu'en 1-4. L'action du chlorure d'acétyle conduisant à l'acétate d'énol correspondant, peut être justifiée par une réaction en 1-4 :



En résumé, les déterminations d'ordre seulement chimique ne permettent pas de choisir entre les formes C- et O-stanniques II et IV

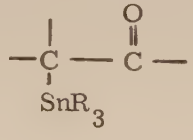
2°) Par les méthodes physicochimiques

Nous nous sommes donc tournés vers les méthodes physicochimiques.

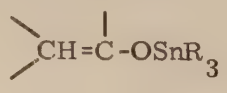
La spectrographie infrarouge et la résonance magnétique nucléaire ont permis d'effectuer le choix de façon précise : il s'agit de la forme IV. De plus, par RMN, nous avons pu mettre en évidence et doser ses isomères géométriques cis et trans.

a) Spectrographie infrarouge

En spectrographie infrarouge, trois régions spectrales particulières peuvent permettre de distinguer les structures II et IV.



II



IV

- La région de 3100 à 3000 cm^{-1} où l'on peut attendre les vibrations νC-H dues au proton relié au carbone éthylénique (IV) (134).

- Le domaine de 1730 à 1600 cm^{-1} où l'on trouve les absorptions νC=O et νC=C. A.N. NESMEYANOV et ses collaborateurs ont montré que la bande ν C=O d'une cétone α-stannique (130) est fortement abaissée par la conjugaison σ-π . Ils la situent à 1684 cm^{-1} pour $(C_4H_9)_3$ $SnCH_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3$ (notre mesure sur le même composé a conduit à la valeur de 1676 cm^{-1}). De ce fait la différenciation entre ν C=C (IV) et νC=O (II) est délicate, mais l'attribution peut être réalisée en tenant compte du fait qu'il est possible d'abaisserla fréquence ν C=O par association du type donneur-accepteur (en particulier dans le chloroforme), alors que ν C=C doit y être pratiquement insensible.

- Enfin, une large région qui s'étend de 1250 à 900 cm^{-1} où se situent les bandes correspondant aux vibrations antisymétriques νSnOC (135).

Ce domaine est habituellement riche en bandes d'absorption, aussi la position de ν_aSnOC est déterminée par l'abaissement de fréquence provoqué par une association moléculaire dans le chloroforme.

La vibration ν symétrique de SnOC est plus difficile à étudier : elle se situe dans une partie du spectre où les absorptions sont en général faibles et difficiles à pointer avec précision (vers 500 cm^{-1}).

Nous avons représenté sur la figure 8 le spectre infrarouge complet de la fraction dont nous cherchions à déterminer la structure. Nous avons examiné séparément les différentes régions particulières que nous venons de définir, dans les meilleures conditions expérimentales (en solution, optique dispersive).

Les préparations de solutions ainsi que les manipulations de cellules ont été effectuées en caisson anhydre à cause de l'extrême sensibilité du produit à l'hydrolyse.

Nous avons observé les bandes caractéristiques suivantes :

- à 3024 cm^{-1} une épaule qui disparaît après hydrolyse et que nous attribuons à ν C-H éthylénique (en faveur de la forme IV)
- une bande intense à 1648 cm^{-1}, accompagnée d'une épaule à 1655 cm^{-1}, attribuées à ν C=C. Elles disparaissent également par hydrolyse, mais ne sont pas déplacées en solution dans le chloroforme (en faveur de la structure énoxyétain IV)
- Pas d'absorptions notables dans la région 1690-1670 cm^{-1} où l'on attend νC=O stannique (absence de carbonyle, donc de structure II).

- Une bande à 960 cm^{-1} qui disparaît par hydrolyse et se déplace faiblement ($\simeq$ 2 cm^{-1}) dans le chloroforme (attribuée à $\nu_a SnOC$, forme IV).

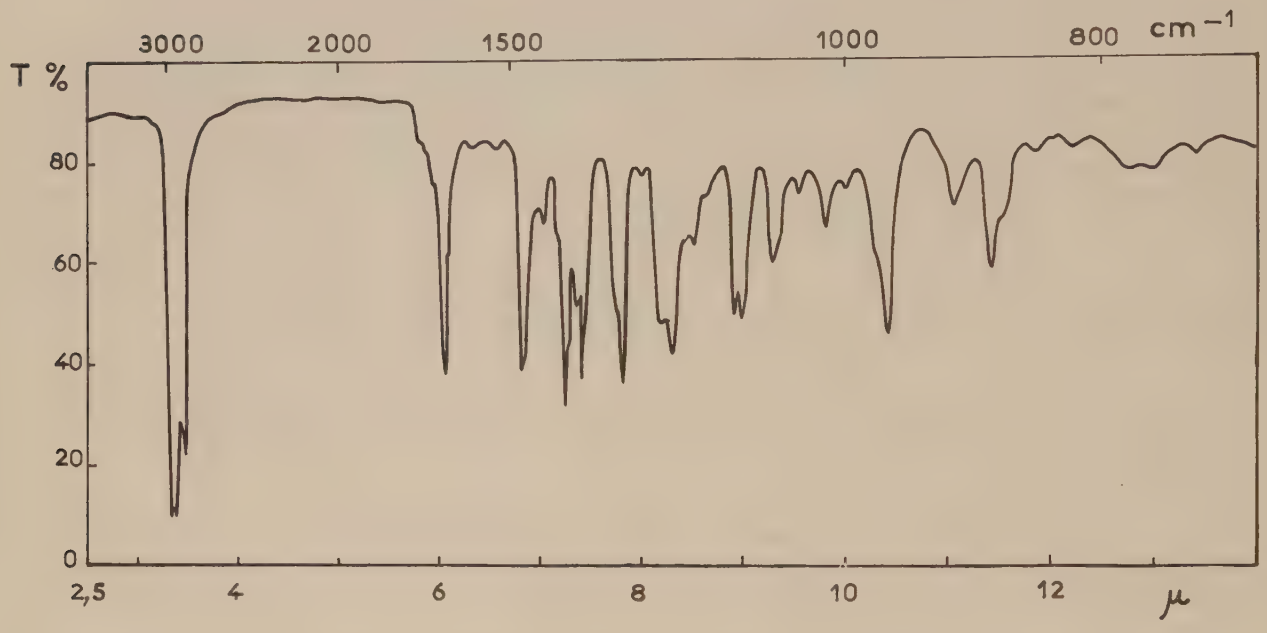
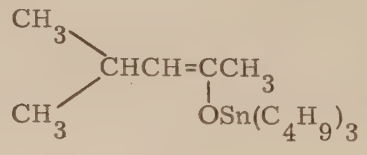


FIGURE 8 - Réaction de l'oxyde de mésityle avec l'hydrure de tributylétain.
Spectre infrarouge du produit d'addition.
(L. NaCl ; film)

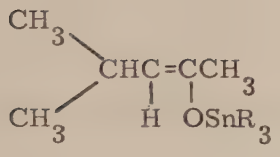
Ces observations, sans toutefois exclure totalement la présence de très faibles quantités de II (une très faible absorption $\nu C{=}O$ stannique pourrait être masquée par le massif de $\nu C{=}C$), sont donc en faveur de la structure IV :



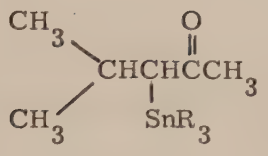
(méthyl-4 pentène-2 oxy-2) tributylétain.

b) Résonance magnétique nucléaire

La différence la plus marquante entre IV et II en R.M.N. réside en la présence ou l'absence de signaux correspondant au proton éthylénique de IV.



IV



II

Nous attendons ces absorptions, qui dans le cas présent doivent être des doublets, dans la région autour de 4 p.p.m. (136) (à partir du tétraméthylsilane).

Sur la figure 9 a été seulement représentée la région d'absorption des protons vinyliques, les autres parties du spectre étant compliquées, notamment par l'intervention des couplages dus aux isotopes de l'étain de masse 117 et 119.

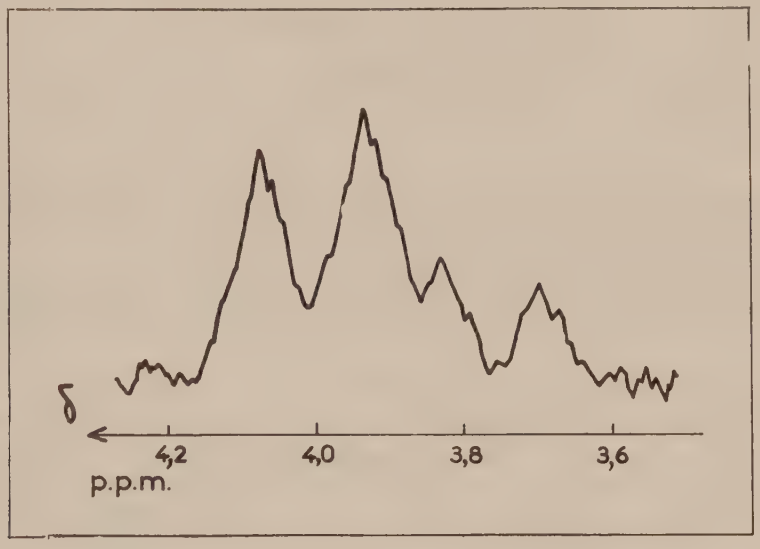


FIGURE 9 - Réaction de l'oxyde de mésityle avec l'hydrure de tributylétain. Spectre de R.M.N.. Absorptions des protons éthyléniques.

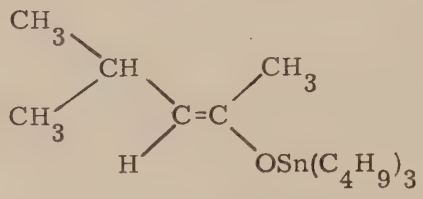
On constate la présence, en la faveur de la structure IV, de deux doublets

- l'un centré à 4,00 p.p.m. (J = 8 c.p.s.)
- l'autre à 3,74 p.p.m. (J = 8,5 c.p.s.)

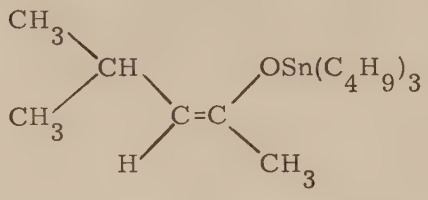
Par analogie avec le cas sans ambiguité du produit d'addition du tributylstannane sur la diméthylacroléine qui sera examiné plus loin, ces deux doublets sont attribués aux isomères cis et trans du dérivé IV. La comparaison de leur position avec celle des doublets des mêmes protons dans le cas des acétates d'énols cis et

trans correspondants (Vème partie), conduit à affecter :

- 4,00 p.p.m. =C-H du à l'énoxystannique que nous appellerons "trans" (cf Vème partie).



-3,74 p.p.m. dû au même élément de structure de l'isomère "cis"



Les proportions des deux formes déterminées par intégration des pics s'élèvent environ à 80 % de trans pour 20 % de cis.

Nous avons enfin confirmé l'absence de cétone α-stannique du type II au moyen d'une mesure quantitative :

Après avoir mélangé des quantités connues de benzène et de produit à doser, on enregistre le spectre et intègre les signaux correspondant au benzène et aux protons éthylèniques. Une mesure du rapport des surfaces ainsi obtenues permet de doser la quantité de l'isomère IV dans un mélange éventuel. Cette détermination est cependant rendue incertaine par l'extrême facilité d'hydrolyse des produits et la mauvaise reproductibilité des courbes d'intégration due à la faible valeur du rapport :

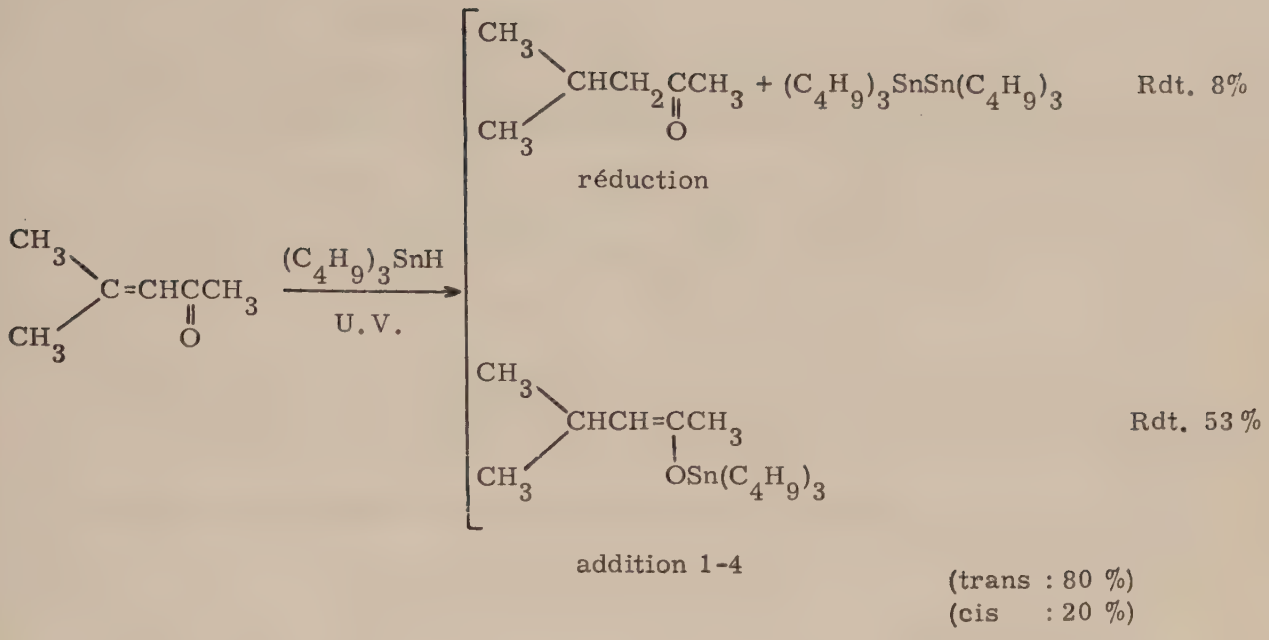
$$\frac{\text{nombre de protons éthylèniques}}{\text{nombre total de protons}}$$

L'incertitude est évaluée à $\pm$ 10 %.

La mesure conduit à 95 % de proton éthylénique, ce qui, compte tenu de la marge d'erreur, est une preuve satisfaisante de l'existence quasi exclusive ou même exclusive de IV.

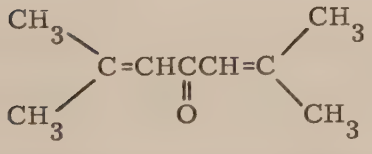
C/ CONCLUSIONS

L'action de l'hydrure de tributylétain sur l'oxyde de mésityle se résume donc de la façon suivante :



Remarquons que la forme la moins encombrée du produit d'addition prédomine, et que d'autre part les deux réactions observées ne peuvent pas être totalement dissociées puisque l'énoxyétain est capable de réagir avec l'hydrure de tributylétain pour former les produits de réduction.

II - PHORONE

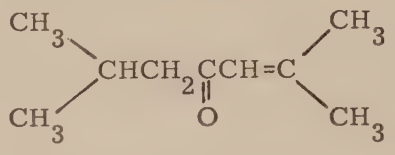
$(C_4H_9)_3SnH$	0,103 mole	30 g
	0,206 mole	28,4 g

Après irradiation pendant 18 heures, le mélange conduit par distillation aux fractions suivantes :

1 - $E_{0,6}$ = 45-46°	15,5 g
2 - $E_{0,6}$ = 50 -125°	4,5 g
3 - $E_{0,6}$ = 132-135°	22,2 g
4 - Résidu	15 g

1°) Fraction 1

Son examen en spectrographie infrarouge et chromatographie en phase gazeuse indique l'absence d'alcool α,α'-diéthylénique. Par contre, on observe la présence de dihydrophorone.



De la même manière que pour l'oxyde de mésityle, et pour des raisons identiques, la quantité de produit de réduction est sensiblement plus forte que celle qu'on doit attendre, compte tenu des proportions respectives des réactifs.

Cette fraction contient également une très faible quantité de diisobutylcétone.

2°) Fraction 2

Il s'agit principalement d'hydrure de tributylétain accompagné des constituants des fractions 1 et 3.

3°) Fraction 3

Ce produit qui est obtenu avec un rendement de 50 % est, comme nous allons le montrer, un dérivé de monofixation du tributylstannane.

a) Hydrolyse

Nous avons réalisé l'hydrolyse de 51 g (0,119 mole) de ce dérivé. Elle est instantanée et conduit à côté de l'oxyde de tributylétain à 12,9 g (Rdt. : 77 %) de dihydrophorone.

$E_{27} = 80°$ $\quad d_4^{20} = 0,8568$ $\quad n_D^{20} = 1,4488$

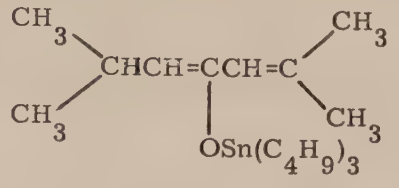
RM calculé pour $C_9H_{16}O$	43,33
trouvé	43,81

Analyse	C %	H %
calculé pour $C_9H_{16}O$	77,14	11,43
trouvé	76,62	11,41

b) Spectre infrarouge

L'attribution d'une structure C- ou O- stannique est pratiquement impossible du fait de la grande complexité du spectre notamment dans la région $\nu C=O$ et $\nu C=C$.

Par analogie avec les dérivés d'addition de l'hydrure de tributylétain sur l'oxyde de mésityle, la dihydrophorone et la diméthylacroléine, nous lui attribuons la structure énoxystannique suivante, provenant de l'addition 1-4 :



(diméthyl-2,6 heptadiène-2,4 oxy-4) tributylétain.

c) Caractéristiques

Après redistillation :

$E_{0,6}$ = 133-134° $\quad d_4^{20}$ = 1,0651 $\quad n_D^{20}$ = 1,4860

RM calculé pour $C_{21}H_{42}OSn$	115,67		
trouvé	115,64		
Analyse	C %	H %	Sn %
calculé pour $C_{21}H_{42}OSn$	58,74	9,79	27,74
trouvé	58,44	9,64	27,31

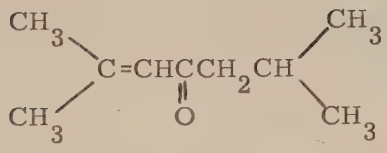
4°) Résidus

Par distillation sous pression réduite, on isole :

11,4 g à $E_{1,5}$ = 165-170°

constitués d'hexabutyldiétain et d'oxyde de tributylétain. Nous n'avons pas tenté de déterminer leurs proportions ; il semble cependant que le rendement de "réduction" de la phorone en dihydrophorone soit identique à celui que l'on observe pour l'oxyde de mésityle (environ 10 %).

III - DIHYDROPHORONE

$(C_4H_9)_3SnH$	0,055 mole	15 g
	0,071 mole	9,9 g

L'irradiation dans les conditions habituelles est poursuivie pendant dix huit heures. Une distillation permet d'obtenir :

1 - E_{30} = 78-80°	2,8 g
2 - $E_{0,8}$ = 0-134°	1 g
3 - $E_{0,8}$ = 134-135°	13,5 g
4 - Résidu	7,1 g

1°) Fraction 1

A côté de la dihydrophorone en excès, on note la présence du dérivé de "réduction" : la diisobutylcétone. Une fois de plus, la grande facilité d'hydrolyse de la fraction 3 fait apparaître une quantité de ce dérivé légèrement trop élevée.

2°) Fraction 2

Elle correspond principalement aux constituants des fractions 1 et 3, ainsi qu'à du tributylstannane.

3°) Fraction 3

Il s'agit d'un dérivé de monofixation de l'hydrure de tributylétain sur la dihydrophorone. Il est obtenu avec un rendement de 62 %. Nous allons en déterminer la structure.

a) Hydrolyse

La réaction d'hydrolyse est immédiate : les seuls produits obtenus sont la diisobutylcétone et l'oxyde de tributylétain.

b) Spectre infrarouge

Le spectre, que nous avons représenté sur la figure 10, présente une analogie très nette avec celui du dérivé d'addition de l'hydrure de tributylétain sur l'oxyde de mésityle.

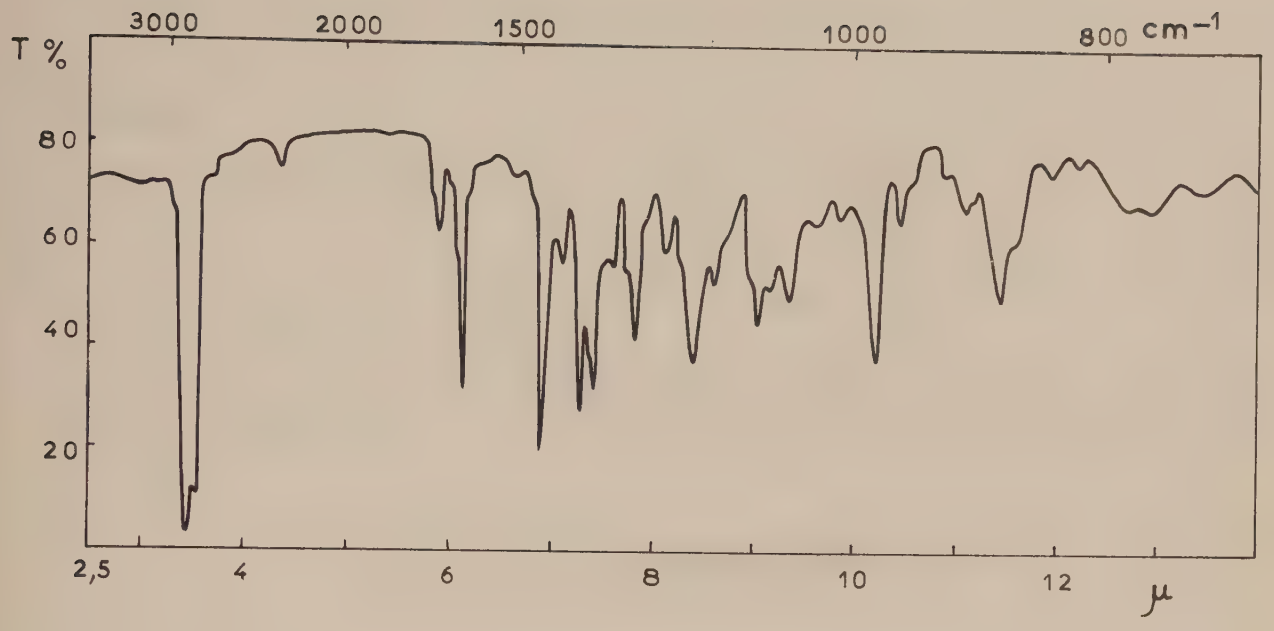


FIGURE 10 - Réaction de la dihydrophorone avec l'hydrure de tributylétain.
Spectre infrarouge du produit d'addition.

Nous noterons en particulier :

- à 3022 cm^{-1} ν C-H éthylénique
- à 1642 cm^{-1} et 1648 cm^{-1} (épaule) : bandes non déplacées par le chloroforme, que nous attribuons à ν C=C du produit d'addition 1-4.
- on n'observe pas de bande νC=O pouvant correspondre à l'isomère C-stannique.

Ce produit est légèrement hydrolysé comme le montre en particulier la présence de la bande ν C=O de la diisobutylcétone.

c) Spectre de R.M.N.

La figure 11 représente le spectre du dérivé d'addition dans la région d'absorption caractéristique des protons éthyléniques.

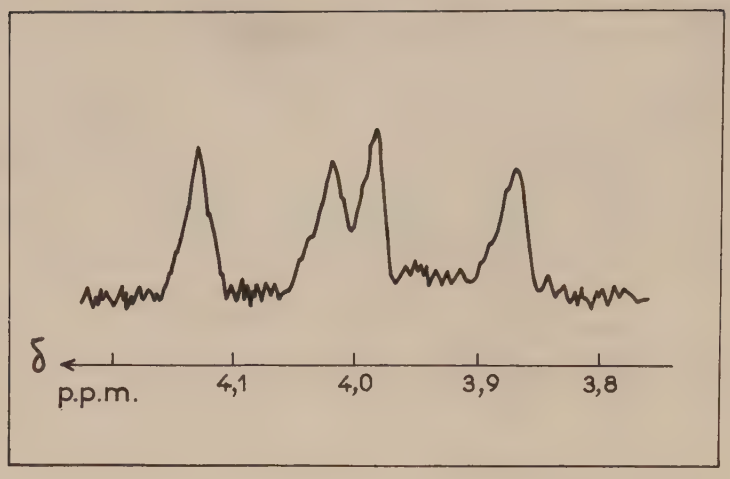
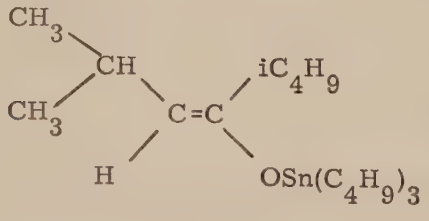
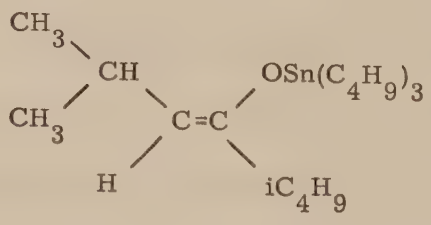


FIGURE 11 - Réaction de la dihydrophorone avec l'hydrure de tributylétain.
Spectre de R.M.N.. Absorptions des protons éthyléniques.

Les deux doublets centrés à 4,07 et 3,92 p.p.m. correspondent respectivement (analogie avec les esters d'énols isomères) aux protons des énoxyétains d'addition trans et cis :



trans



cis

L'intégration montre que ces deux isomères géométriques sont en quantités à peu près équivalentes.

D'autre part, une détermination quantitative, en utilisant le benzène anhydre comme étalon interne, confirme les résultats précédents et conduit à un pourcentage de forme O-stannique s'élevant à 96 % (± 10 %).

c) Caractéristiques

$E_{0,8} = 134\text{-}135°$ $\quad d_4^{20} = 1,0424$ $\quad n_D^{20} = 1,4738$

RM calculé pour $C_{21}H_{44}OSn$	116,14		
trouvé	116,07		
Analyse	C %	H %	Sn %
calculé pour $C_{21}H_{44}OSn$	58,47	10,21	27,61
trouvé	58,01	10,11	27,37

4°) Résidu

Il s'agit principalement, comme dans les cas précédents, d'hexabutyldiétain et d'oxyde de tributylétain.

IV - METHYLPROPENYLCETONE

$(C_4H_9)_3SnH$	0,103 mole	30 g
$CH_3CH{=}CHC(=O)CH_3$	0,123 mole	12,1 g

L'opération est réalisée dans les conditions habituelles. On sépare :

1 - E_{120} = 58-59°	4,2 g
2 - E_1 = 0-124°	3,7 g
3 - E_1 = 126-128°	18,9 g
4 - Résidu	14 g

1°) Fractions 1, 2 et 4

La fraction 1, comme on pouvait s'y attendre, est composée de l'excès de cétone α-éthylénique accompagné de la cétone saturée de "réduction".

La fraction 2, renferme essentiellement les têtes de la fraction 3 (produit d'addition), tandis que l'hexabutyldiétain et l'oxyde de tributylétain constituent les résidus.

2°) Fraction 3

Cette fraction, que l'on a obtenue ici avec un rendement de 47 % (au cours d'autres essais les rendements ont approché 60 %), correspond à un dérivé de monofixation.

Nous allons chercher à en déterminer la structure.

a) Hydrolyse

Elle conduit uniquement à l'oxyde de tributylétain accompagné de méthylpropylcétone. Le choix de la structure est encore restreint comme dans les cas précédents aux deux formes isomères C- et O-stanniques.

b) Spectre infrarouge

Le spectre infrarouge complet enregistré en film est représenté sur la figure 12.

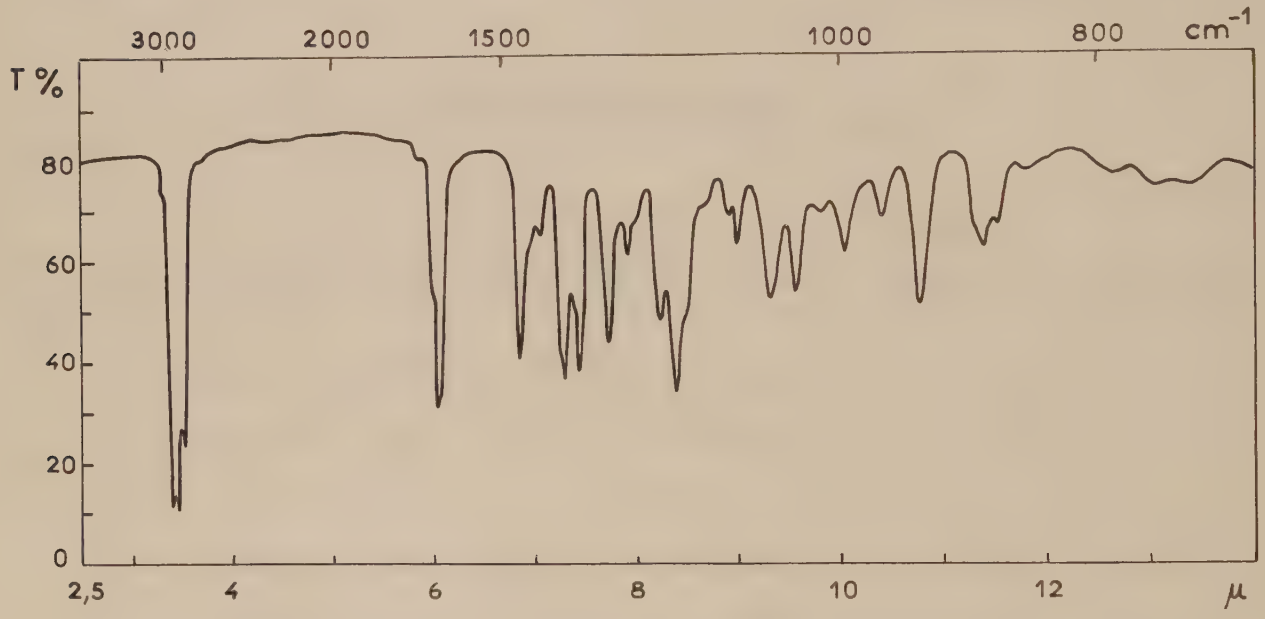


FIGURE 12 - Réaction de la méthylpropénylcétone avec l'hydrure de tributylétain. Spectre infrarouge du produit d'addition.
(L. NaCl ; film)

La région de 1800 à 1600 cm^{-1}, particulièrement intéressante, a été représentée sur la figure 13.

On remarque la présence, dans cette région, de trois bandes. Tout d'abord une de faible intensité à 1718 cm^{-1}. Puis une épaule à 1672 cm^{-1}, et enfin une absorption intense à 1655 cm^{-1}.

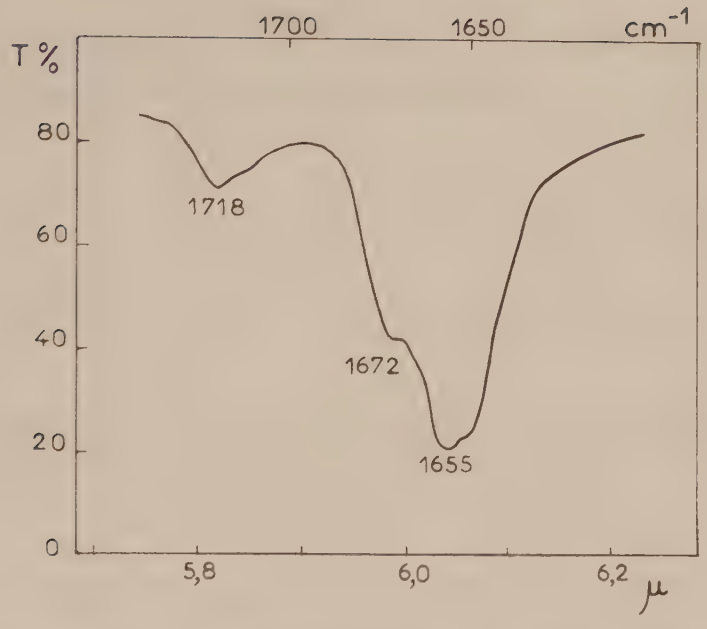


FIGURE 13 - Réaction de la méthylpropénylcétone avec l'hydrure de tributylétain.
Spectre infrarouge du produit d'addition dans la région de ν C=O et νC=C.
(L. NaCl ; solution 0,4 mole.l^{-1} dans CCl_4 ; épaisseur : 0,1 mm).

Par association dans le chloroforme, seule la bande à 1655 cm^{-1} n'est pas déplacée : ceci nous permet de l'attribuer à la vibration ν C=C du dérivé d'addition en 1-4. Elle disparaît naturellement dans les produits d'hydrolyse.

La bande à 1718 cm^{-1} correspond au carbonyle de la méthylpropylcétone provenant d'une légère hydrolyse du produit malgré les précautions de manipulation.

La bande à 1672 cm^{-1}, disparaît après hydrolyse de l'échantillon et se déplace sous l'influence d'un solvant donneur de protons : nous l'attribuons à la vibration ν C=O de la forme C-stannique (cétone α-stannique). Sa fréquence de vibration correspond bien aux valeurs déjà signalées pour de tels composés (130).

Nous nous trouvons donc en présence d'un mélange des formes isomères C- et O-stanniques suivantes :

C-stannique O-stannique

L'examen du spectre de R.M.N. de ce mélange va nous permettre d'évaluer les proportions relatives de ces deux formes et de préciser la structure géométrique du dérivé O-stannique.

c) Spectre R.M.N.

Nous avons représenté ci-dessous (fig. 14) la région du spectre correspondant aux protons éthyléniques.

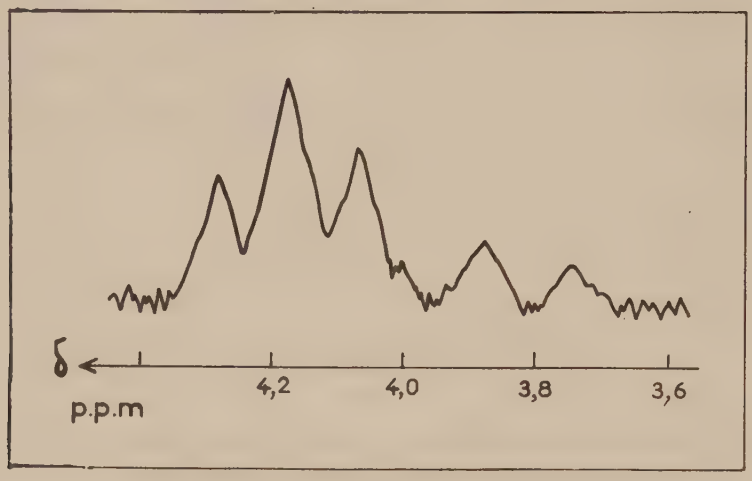
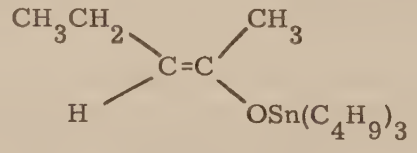


FIGURE 14 - Réaction de la méthylpropénylcétone avec l'hydrure de tributylétain. Spectre de R.M.N.. Absorptions des protons éthyléniques

Les deux triplets centrés à 4,17 et 3,88 p.p.m. sont liés à la présence des deux formes géométriques cis et trans du produit d'addition 1-4.

Le produit "trans" 

est largement prédominant : il constitue environ 90 % du mélange des isomères géométriques.

Une mesure analogue à celle qui a déjà été réalisée pour les cas précédents indique que la proportion de dérivés possédant des protons éthyléniques est de l'ordre de 75 % du mélange.

d) Caractéristiques de la fraction 3

E_1 = 126-128° $\quad d_4^{20}$ = 1,0894 $\quad n_D^{20}$ = 1,4812

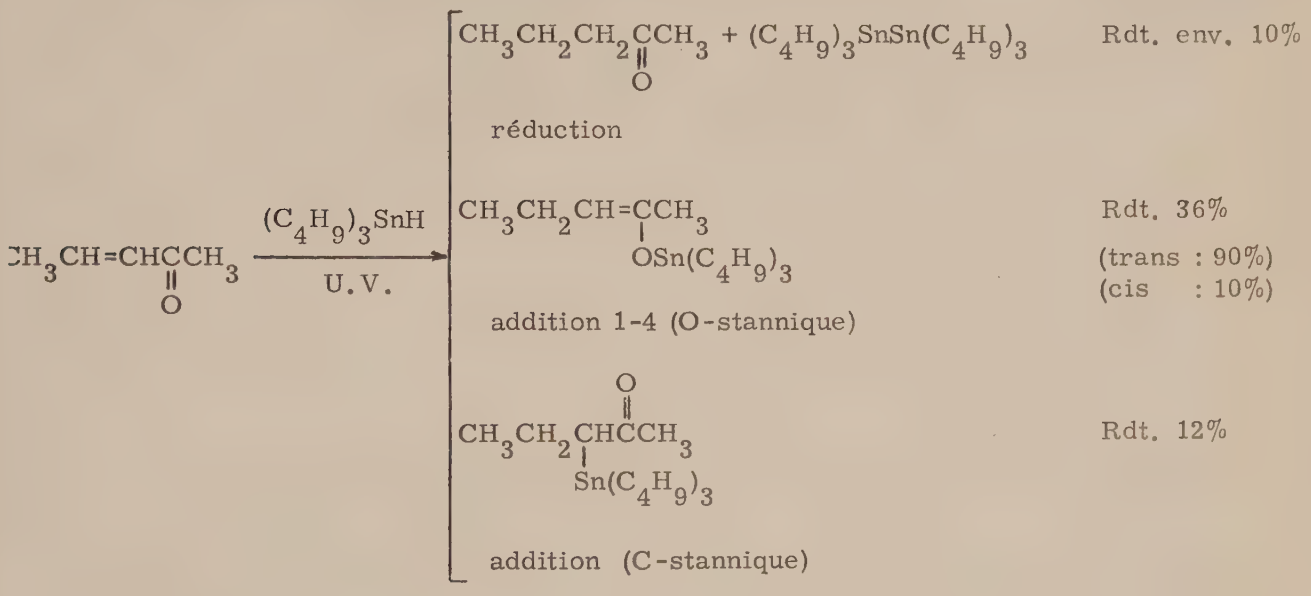
RM calculé pour $C_{17}H_{36}OSn$ { C- dérivé 96,98 ; O- dérivé 97,62

trouvé 97,99

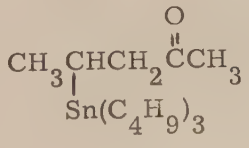
Analyse

	C %	H %	Sn %
calculé pour $C_{17}H_{36}OSn$	54,40	9,60	31,73
trouvé	54,72	9,87	31,70

En conclusion, l'action du tributylstannane sur la méthylpropénylcétone en présence de radiations ultraviolettes peut se schématiser selon :



Nous n'avons pas relevé d'indices de la présence d'un dérivé d'addition en 1-2 :



V - METHYLVINYLCETONE

$(C_4H_9)_3SnH$	0,102 mole	29,8 g
$CH_2=CHC(=O)CH_3$	0,207 mole	14,5 g

L'expérience a été réalisée en chauffant le mélange en présence d'hydroquinone à 70° pendant environ 10 minutes.

L'emploi de radiations ultraviolettes ne modifie pas le cours de la réaction. Il se produit une élévation de température dans le milieu réactionnel conduisant à un rapide reflux.

Le mélange est ensuite soumis à la distillation fractionnée :

1 - récupéré dans un piège à -80° sous 25mmHg,	1,8 g
2 - E_1 = 0-117°	0,5 g
3 - E_1 = 117-118°	5 g
4 - E_1 = 118-175°	1,5 g
5 - E_1 = 175-176°	28,7 g
6 - Résidu	5,2 g

L'examen de ce tableau de distillation permet déjà deux constatations :

- La quantité de méthylvinylcétone récupérée et des produits possibles de réduction constituant la fraction 1 (1,8 g) est anormalement faible, compte tenu du large excès de cétone éthylénique de départ. Une importante polymérisation est donc intervenue.

- L'hydrure de tributylétain a disparu en totalité. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux fractions 1, 3 et 5.

1°) Fraction 1

Elle est constituée de méthylvinylcétone de départ, accompagnée d'éthylméthylcétone de réduction. Nous n'avons pas mis en évidence dans cette fraction l'existence de méthylvinylcarbinol.

2°) Fraction 3

E_1 = 117-118°

Sa température d'ébullition indique qu'il s'agit très probablement d'un dérivé contenant le groupement $(C_4H_9)_3Sn$.

Cependant, ses caractéristiques physiques et son analyse ne correspondent pas à un dérivé de fixation de l'hydrure de tributylétain sur la méthylvinylcétone.

Ce produit n'est pas hydrolysable et présente en infrarouge une bande caractéristique très intense $\nu C{=}O$ à 1720 cm^{-1}.

Les caractéristiques de cette fraction nous permettent de faire l'hypothèse, bien que nous n'ayons pas de preuve formelle, qu'il s'agit ici d'un produit d'addition sur le dimère de la méthylvinylcétone.

d_4^{20} = 1,0774 n_D^{20} = 1,4708

RM calculé pour $C_{20}H_{40}O_2Sn$	110,72
trouvé	111,77

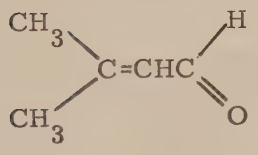
Analyse	C %	H %	Sn %
calculé pour $C_{20}H_{40}O_2Sn$	55,68	9,28	27,61
trouvé	56,10	9,88	26,91

Des dérivés analogues résultant par exemple de l'action de trialcoylgermanes sur le nitrile acrylique, ont été déjà signalés par J. SATGE (137).

3°) Fraction 5

Le spectre infrarouge et l'analyse quantitative de cette importante fraction indiquent qu'il s'agit d'un mélange de plusieurs produits. Parmi ceux-ci la présence d'oxyde de tributylétain est certaine, mais nous n'avons pas pu récupérer, et par conséquent étudier, les différents autres composants. La très faible quantité de méthylvinylcétone récupérée en tête de distillation, permet de penser que cette fraction renferme des dérivés d'addition de l'hydrure de tributylétain sur des polymères, comme nous l'avons déjà envisagé ci-dessus.

VI - DIMETHYLACROLEINE

$(C_4H_9)_3SnH$	0,111 mole	32,4 g
	0,111 mole	9,3 g

Après irradiation ultraviolette, dans les conditions habituelles (18 h), on sépare les fractions suivantes :

1 - sous 27 mmHg, avec refroidissement dans la glace	2,4 g
2 - $E_{1,1}$ = 0-110°	5,3 g
3 - E_1 = 125-128°	16,7 g
4 - Résidu	15,4 g

1°) Fraction 1

Il s'agit principalement de diméthylacroléine n'ayant pas réagi ainsi que d'isovaléraldéhyde de réduction (chromatographie en phase gazeuse). On note également la présence d'une très faible quantité d'alcool diméthylacrylique.

2°) Fraction 2

La majeure partie de cette fraction a une température d'ébullition $E_{1,1}$=92-93° Elle est identifiée à l'hydrure de tributylétain.

3°) Fraction 3

Sa température d'ébullition indique qu'elle peut correspondre à un dérivé de monofixation. Le rendement s'élève à 40 %. Nous allons déterminer sa structure grâce aux méthodes physicochimiques.

a) Spectre infrarouge (fig. 15)

Nous noterons principalement une bande intense νC=C à 1635 cm^{-1} avec une épaule à 1640 cm^{-1}. Nous attribuons cet ensemble aux vibrations ν C=C d'un dérivé d'addition en 1-4. Elles disparaissent très rapidement par hydrolyse du produit. On ne note pas la présence d'absorption ν C=O due à l'isomère C-stannique.

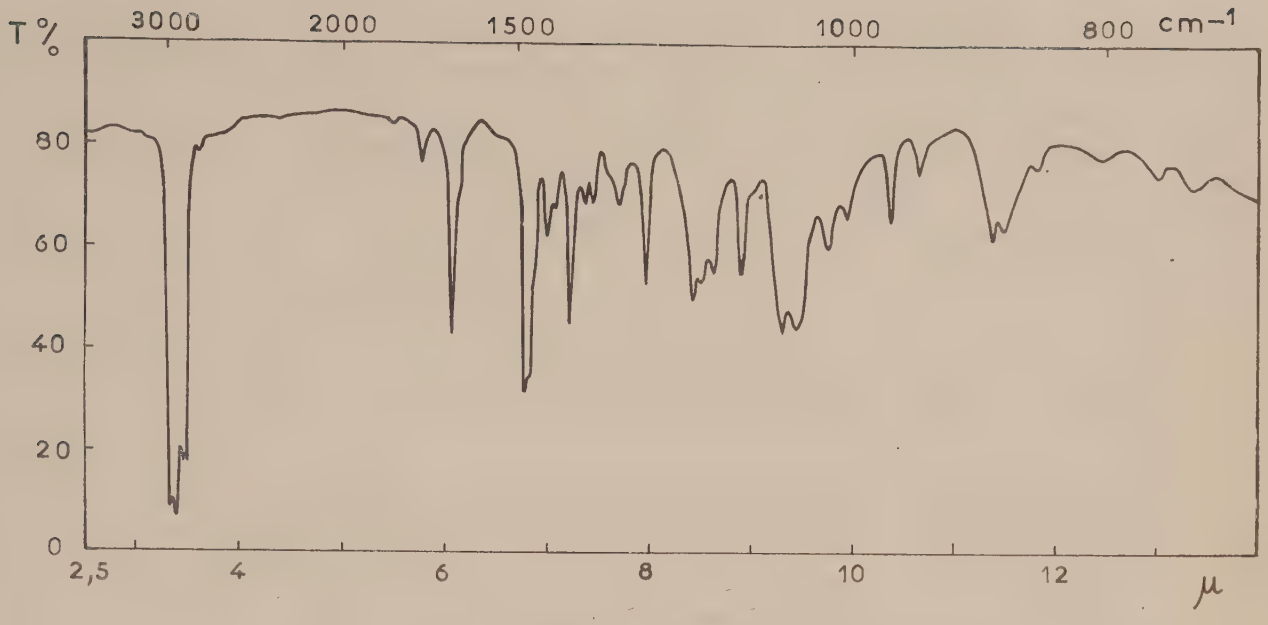
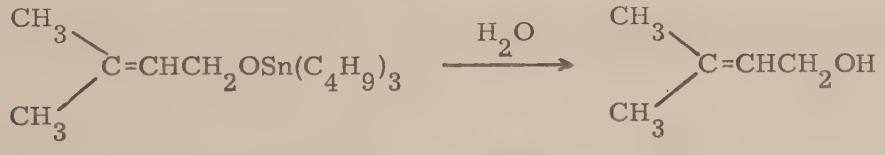


FIGURE 15 - Réaction de la diméthylacroléine avec l'hydrure de tributylétain. Spectre infrarouge du produit d'addition.
(L. NaCl ; film)

L'hydrolyse, contrairement à ce qu'on pouvait attendre, ne laisse apparaître que des bandes relativement peu intenses, notamment en ce qui concerne νSn-O-Sn et νC=O de l'isovaléraldéhyde. On peut penser que la formation très facile d'un dérivé d'addition entre l'énoxyétain ou l'oxyde de tributylétain et l'aldéhyde saturé d'hydrolyse, comme on l'a rapporté récemment (138), en est la cause.

On doit également noter l'apparition par hydrolyse d'une absorption assez peu intense dans la région des vibrations ν OH. Cette absorption provient de la présence en assez faible quantité (8 %) du dérivé d'addition du tributylstannane sur le carbonyle : nous le vérifierons par R.M.N. et par voie chimique. Un tel dérivé conduit en effet à l'alcool diméthylacrylique par hydrolyse :



b) Spectre R.M.N.

La figure 16 représente le spectre R.M.N. du dérivé d'addition dans la région qui nous intéresse plus particulièrement.

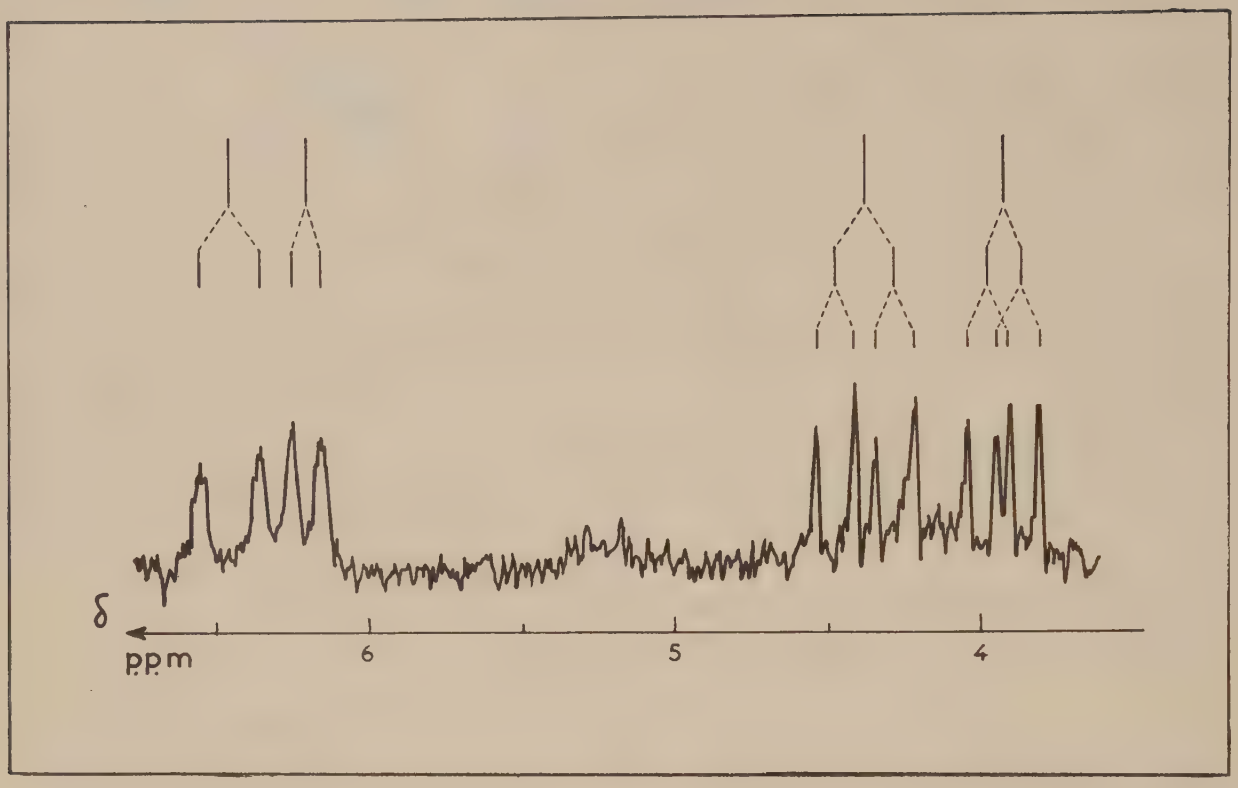
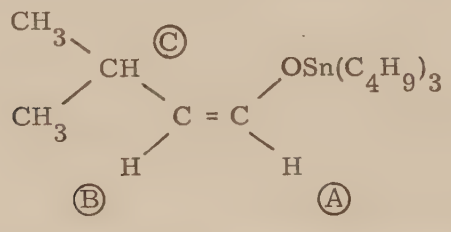
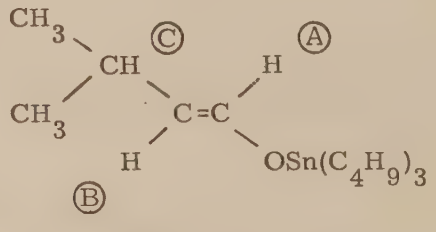


FIGURE 16 - Réaction de la diméthylacroléine avec l'hydrure de tributylétain.
Spectre R.M.N.. Absorptions des protons éthyléniques.

Ce spectre est en accord avec l'existence des deux formes cis et trans de l'énoxyétain d'addition 1-4.



cis



trans

L'examen de la valeur des couplages, ainsi que le fait qu'un proton "trans" résonne généralement à des champs plus faibles qu'un proton "cis", permet d'attribuer les structures sans ambiguïté.

Structure cis

En effet, on doit attendre dans le cas du dérivé cis :

- pour le proton A : un doublet avec un couplage du type "cis" ($6 < J$ cis c.p.s < 14) (136)
- pour le proton B : 4 signaux dus aux deux couplages avec les protons A et C.

Nous trouvons effectivement :

- Proton A : doublet centré à 6,21 p.p.m. (J_{AB}=6 c.p.s.)
- Proton B : 4 signaux centrés à 3,93 p.p.m. (J_{BA}=6 c.p.s. ; J_{BC}= 8 c.p.s.)

Structure trans

Pour le dérivé "trans" on doit attendre les mêmes groupes de signaux, mais avec la participation d'un couplage trans ($11 < J$ trans c.p.s. < 18).

Nous trouvons :

- Proton A : doublet centré à 6,46 p.p.m. (J_{AB}= 12,5 c.p.s.)
- Proton B : 4 signaux centrés à 4,36 p.p.m. (J_{BA}= 12,5 c.p.s. ; J_{BC}= 7,5 c.p.s.)

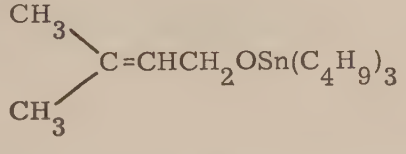
Il est possible, dans ces conditions, d'apprécier les quantités relatives des deux isomères par intégration.

On trouve :

- dérivé cis = 43 %
- dérivé trans = 57 %

Il faut signaler qu'au cours de l'intégration, nous avons noté un léger excès de protons dans la région d'absorption de B par rapport à la région du proton A ; ceci laisse supposer la présence dans cette région d'un signal non identifié. On observe également une faible absorption entre 4,9 et 5,4 p.p.m. qu'il n'a pas été possible de mieux préciser.

Nous avons vérifié que ces signaux correspondaient bien au dérivé d'addition en 3-4 dont le spectre infrarouge nous a laissé supposer la présence:



Nous avons, en effet, préparé un échantillon pur de ce produit (réduction de la diméthylacroléine en alcool diméthylacrylique par $LiAlH_4$, puis transalcoxylation au moyen du méthoxytributylétain). Ses caractéristiques sont :

$E_{1,5}$ = 138-140° d_4^{20} = 1,0898 n_D^{20} = 1,4776

RM calculé pour $C_{17}H_{36}OSn$ 97,62

trouvé 97,62

Sur son spectre R.M.N., on remarque :

- proton éthylénique : triplet centré à 5,30 p.p.m. (intensité 1)

- protons-CH_2O- : doublet à 4,20 p.p.m. (intensité 2)

Notre hypothèse précédente paraît donc bien vérifiée.

c) Caractéristiques de la fraction 3

E_1 = 125-128° d_4^{20} = 1,0930 n_D^{20} = 1,4797

RM calculé pour $C_{17}H_{36}OSn$ 97,62

trouvé 97,41

(Dans ce calcul nous n'avons pas tenu compte de la présence de l'isomère d'addition en 3-4. L'étude des produits de scission par le chlorure d'acétyle (Vème partie) indique qu'il participe au mélange pour moins de 10 %).

Analyse	C %	H %	Sn %
calculé pour $C_{17}H_{36}OSn$	54,40	9,60	31,73
trouvé	53,99	9,75	31,69

VII - CONCLUSIONS

Le tableau XI renferme les résultats les plus marquants que nous avons obtenus lors de l'action de l'hydrure de tributylétain sur des cétones α-éthyléniques :

$\geq C=C-C=O$	$\geq C-C-C=O$ (H H)	$\geq C-C-C=O$ (SnR_3)	$\geq C-C-C=O$ (H SnR_3)	$\geq C=C-C-OSnR_3$ (H)	$\geq C-C=C-OSnR_3$ (H) cis + trans
Oxyde de mésityle	+	-	-	-	+
Phorone	+	-	-	-	+
Dihydrophorone	+	-	-	-	+
Méthylpropénylcétone	+	-	+	-	+
Méthylvinylcétone	+	-	-	-	-
Diméthylacroléine	+	-	-	+	+

TABLEAU XI

$(C_4H_9)_3SnH + \geq C=C-C=O$

Nature des produits de la réaction

Les résultats de cette étude font apparaître que dans tous les cas on obtient une réduction du type de celle que nous avons observée avec l'hydrure de triphényl-étain, mais elle n'intervient ici qu'avec un très faible rendement.

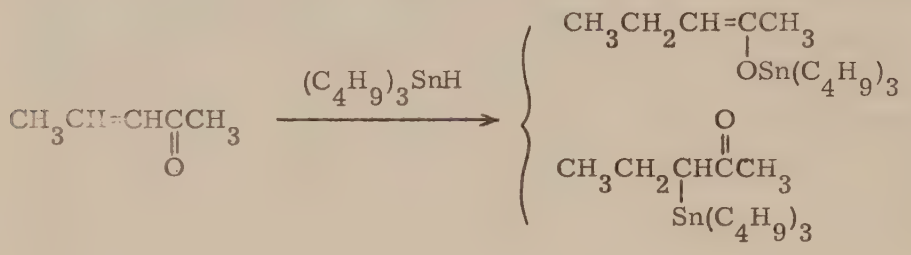
La réaction principale est toujours la formation de dérivés d'addition dont la nature varie avec le dérivé insaturé envisagé. Le dérivé d'addition en 1-4 est observé cependant dans chaque cas (à l'exception de la méthylvinylcétone).

- Avec l'oxyde de mésityle, la phorone, la dihydrophorone, ce dérivé est le seul que l'on obtienne sous forme du mélange des deux isomères géométriques possibles.

$$\geq C=C-C=O \xrightarrow{(C_4H_9)_3SnH} \geq C(H)-C=C-OSn(C_4H_9)_3$$

- Il en est de même avec la diméthylacroléine, bien que dans ce cas il y ait aussi addition en 3-4 sur le carbonyle.

- La méthylpropénylcétone, quant à elle, conduit à un mélange de l'énoxyétain (cis + trans) et de son isomère C-stannique :



Nous envisagerons dans la prochaine partie la synthèse des mêmes produits par réactions de transalcoxylation des esters d'énols. Ces résultats nous permettront alors d'expliquer la nature des produits obtenus et d'émettre des hypothèses quant aux mécanismes réactionnels.

CINQUIEME PARTIE

DERIVES C- ou O- STANNIQUES : CONFIRMATION DE STRUCTURE ET MECANISMES D'OBTENTION

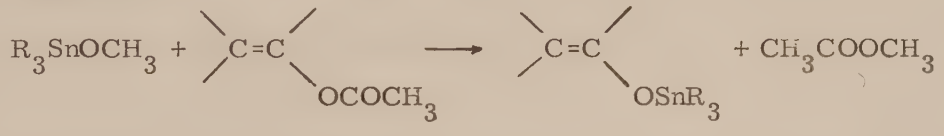
I N T R O D U C T I O N

Il nous a paru important de confirmer les structures des divers produits d'addition obtenus par action du tributylstannane sur les cétones α-éthyléniques, en réalisant leur préparation par une autre voie.

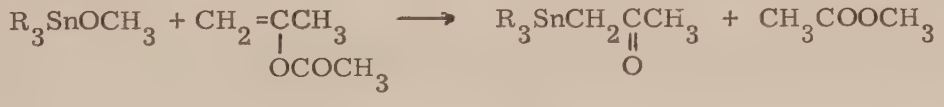
L'application de notre méthode de synthèse des alcoxytrialcoylétains :

$$R_3SnOCH_3 + R'COOR'' \rightleftharpoons R_3SnOR'' + R'COOCH_3$$

au cas des esters d'énols nous permettait d'espérer la formation d'énoxyétains. Il suffit d'un choix judicieux de l'ester d'énol pour retrouver ainsi les dérivés d'addition 1-4, décrits dans la précédente partie :



Une telle préparation, à première vue, semblait hasardeuse puisqu'en 1959, A.N.NESMEYANOV et ses collaborateurs avaient décrit l'obtention de cétones α-staniques seulement, par réaction des acétates d'isopropényle et de cyclohexényle avec les méthoxytriéthyl- et tributylétains (130). Par exemple :



L'attribution de la structure cétone α-stannique dans le premier cas était réalisée à partir de données infrarouges et ultraviolettes, alors que pour l'acétate de cyclohexenyle une structure analogue était assignée bien qu'aucun résultat spectrographique ne soit rapporté (130).

Nous allons voir que ce résultat n'est ni général ni complet : la transalcoxylation des esters d'énols conduit le plus souvent à un dérivé de structure O-stannique. Il est possible cependant d'obtenir parfois un mélange des deux isomères C- et O-staniques, et même, dans le cas particulier de l'acétate d'isopropényle, le C-dérivé pur.

Nous verrons que les produits obtenus, tant par fixation d'hydrure de tributylétain sur une cétone α-éthylénique que par transalcoxylation d'esters d'énols cis et trans, sont identiques. Ce résultat va permettre une hypothèse sur le mécanisme réactionnel du premier de ces modes d'obtention.

Nous décrirons tout d'abord les méthodes que nous avons utilisées pour préparer les acétates d'énols et tout particulièrement un nouveau mode d'obtention par l'intermédiaire de composés organostanniques.

Après avoir été amenés à établir une convention de dénomination des isomères géométriques de ces esters, nous déterminerons, par les méthodes physicochimiques, la structure de chacun d'eux. Puis, nous envisagerons leur transalcoxylation.

CHAPITRE I

ESTERS D'ENOLS

I - METHODES DE PREPARATION

Les méthodes de préparation que nous avons employées peuvent se classer en deux catégories :

1° - méthode purement organique ;

2° - méthode organométallique.

1°) Méthode organique

Le cétène réagit sur les cétones en présence de quantité catalytique d'acide et permet l'obtention des acétates de leurs formes énoliques (139).

Cette réaction conduit généralement, dans le cas d'une cétone disymétrique, à un mélange des différents esters possibles, I et II, I pouvant exister sous les formes cis et trans.

$$CH_2{=}C{=}O + RCH_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3 \xrightarrow{H^+} \underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{RCH{=}C}CH_3 + RCH_2\underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{C}{=}CH_2$$

I (cis + trans) II

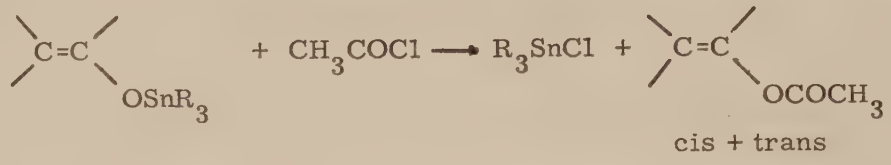
Le cétène est produit par pyrolyse de l'acétone à 700° dans un four électrique. On utilise une faible quantité d'acide sulfurique comme catalyseur.

Les pourcentages des différents isomères obtenus en utilisant cette méthode sont fonctions de très nombreux facteurs : acidité du milieu, température et durée de réaction, quantités relatives des réactifs, etc... Ainsi il n'a pas été rare d'observer d'assez importantes variations dans la distribution des isomères ; nous citerons notamment le cas des acétates d'énols de l'isobutylméthylcétone pour lesquels nos résultats sont peu comparables à ceux d'auteurs utilisant la même méthode de préparation (129) (140).

2°) Méthode organométallique

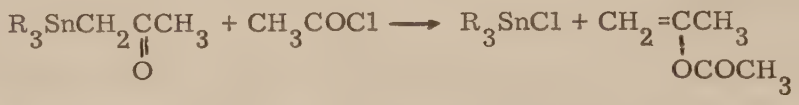
Nous avons appliqué la réaction de scission des alcoxytriorganoétains par les halogénures d'acides, aux composés à structure énoxylée synthétisés par addition 1-4 d'hydrures de triorganoétain sur les cétones α-éthyléniques.

Elle conduit dans tous les cas aux esters d'énols correspondants avec de très bons rendements et présente surtout l'avantage de fournir un seul isomère de position. Lorsque ce dérivé est susceptible d'isomérie cis-trans, on obtient un mélange des deux esters possibles :



cis + trans

La présence d'un mélange de formes C- et O-stanniques ne gêne en rien l'obtention d'esters d'énols puisqu'il a été montré récemment, comme nous l'avons rappelé, que les dérivés C-stanniques eux-mêmes conduisent, par réaction avec les chlorures d'acides, aux esters d'énols (131), suivant :



Nous décrirons plus loin l'utilisation de ces différentes méthodes à la préparation des acétates d'énols que notre étude a nécessités.

II - ETUDE DE L'ISOMERIE CIS-TRANS DANS LES ESTERS D'ENOLS

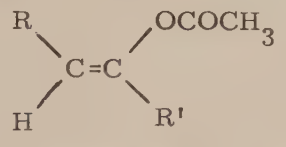
1°) Convention de nomenclature

Les recoupements de structure envisagés ont nécessité l'isolement, à côté de l'isomère de position II, de chaque isomère géométrique cis et trans d'une série d'esters d'énols.

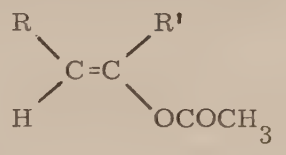
Dans la plupart des cas, la liaison éthylénique comporte trois substituants et un hydrogène. La dénomination cis ou trans pour chaque isomère n'est alors plus automatique comme dans le cas d'un éthylénique seulement disubstitué.

Nous avons été amenés à nommer les différentes structures par la convention dont nous donnons le principe ci-dessous :

Le caractère commun de tous les acétates d'énols que nous avons utilisés est la présence d'un proton sur un carbone éthylénique. Le groupe acétoxyle est relié à l'autre carbone de la double liaison.

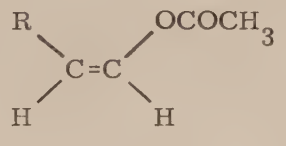


A

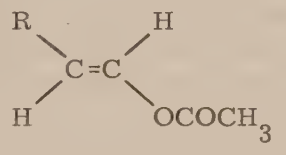


B

Dans le cas limite où R'=H, la dénomination ne pose aucun problème, nous sommes en présence d'une liaison éthylénique disubstituée :



A' = cis

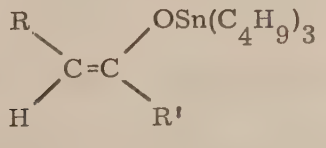


B' = trans

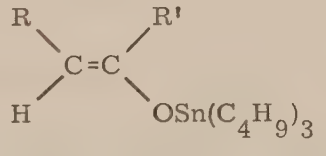
Par analogie avec ce cas particulier, nous conviendrons de nommer cis le dérivé A et trans le B.

En résumé nous appellerons cis un dérivé dans lequel le proton et le groupe acétoxyle sont de part et d'autre de la liaison éthylénique et trans celui où ils sont du même côté.

Nous appliquerons bien entendu, par analogie, la même convention aux énoxyétains



A'' = cis



B'' = trans

2°) Etablissement des structures géométriques

L'attribution de la structure cis ou trans à un ester d'énol dont la liaison éthylénique est disubstituée, n'entraîne pas de difficultés particulières. En effet, les différentes méthodes physicochimiques permettent en général de déterminer facilement la structure géométrique d'un tel dérivé : moment dipolaire, spectrographie infrarouge, et résonance magnétique nucléaire en particulier. Par contre, le problème est beaucoup plus complexe quand il s'agit d'un éthylénique trisubstitué. Sa résolution est cependant possible en considérant principalement les spectres de R.M.N. et les temps de rétention en chromatographie en phase gazeuse, pour toute une série de couples d'isomères dont certains sont bien connus.

a) Spectrographie infrarouge

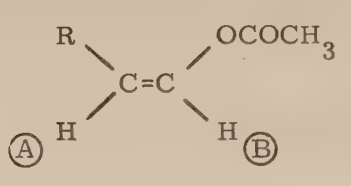
Il ne paraît pas possible de réaliser l'attribution sans ambiguïté des structures cis et trans à l'aide de cette technique.

Par contre, la présence de l'isomère de position du type $CH_2=\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\overset{|}{C}}R$ est très facilement mise en évidence.

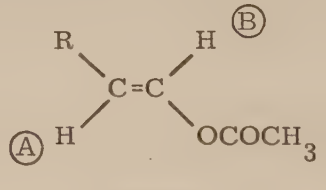
En effet, dans un tel cas, le motif $CH_2=C\diagup\diagdown$ a une fréquence caractéristique $\nu C=C$ nettement moins élevée que celle du motif $-CH=C\diagup\diagdown$. De plus, la vibration νCH vinylique vers 3100 cm^{-1} est discernable.

b) Résonance magnétique nucléaire :

Dans le cas d'un ester d'énol dont la double liaison est disubstituée, le problème est très simple à résoudre en R.M.N., en considérant d'une part la valeur du déplacement chimique des protons éthyléniques et d'autre part les constantes de couplage (136). Examinons, par exemple, le comportement du proton A pour un tel couple d'isomères:



cis



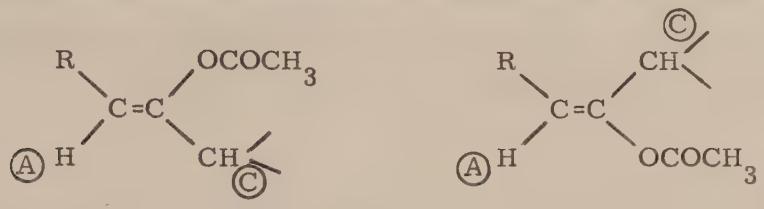
trans

- Dans le cas du dérivé trans, il doit résonner à des champs plus faibles que pour le cis.

- Les valeurs du couplage entre les deux protons A et B seront différentes pour les deux espèces : J_{AB}trans > J_{AB}cis.

La simple comparaison des deux spectres permet donc de déterminer la structure géométrique de chaque isomère.

Avec un ester d'énol trisubstitué, le problème se complique singulièrement :



On peut attendre, en principe, des valeurs de couplage J_{AC} trans > J_{AC} cis. En fait, ce couplage secondaire est dans les deux cas très faible, et l'expérience montre que sa valeur est inutilisable pour l'attribution des structures.

On doit donc se contenter d'examiner le comportement du proton A par comparaison avec celui de couples d'isomères dont l'attribution est aisée. Le tableau XII montre des résultats recueillis dans la littérature, ainsi que les valeurs que nous avons déterminées nous-mêmes pour les esters d'énols cis et trans correspondants à l'isovaléraldéhyde ; nous y faisons également figurer des valeurs relatives à des éthers d'énols dont la structure est analogue à celle des dérivés énoxystanniques.

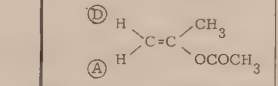
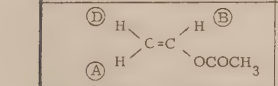
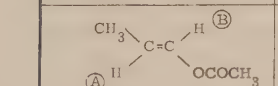
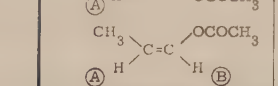
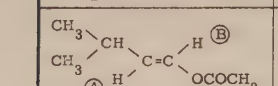
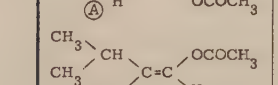
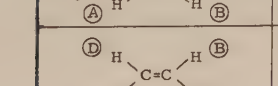
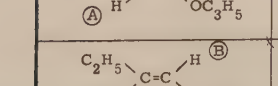
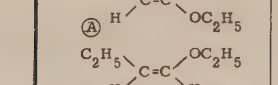
DERIVES	DEPLACEMENTS CHIMIQUES DES PROTONS ETHYLENIQUES δ p.p.m.		COUPLAGES J c.p.s.	SOLVANT	REF.
	H_A	4,69		Benzène	(140)
	H_D	4,50			
	H_A	4,85		Deutéro-chloroforme	(141)
	H_B	7,25			
	H_D	4,55			
	H_A	5,30	J_{AB} = 12,5	Benzène	(140)
	H_B	non mesuré			
	H_A	4,71	J_{AB} = 7	Benzène	
	H_B	non mesuré			
	H_A	5,28	J_{AB} = 12,5	Liquide pur	cf p. 166
	H_B	7,00			
	H_A	4,63	J_{AB} = 6,5	Liquide pur	
	H_B	6,88			
	H_A	4,20		Deutéro-chloroforme	(141)
	H_B	6,45			
	H_D	4,05			
	H_A	4,69	J_{AB} = 12	Benzène	(140)
	H_B	non mesuré			
	H_A	4,31	J_{AB} = 6	Benzène	
	H_B	non mesuré			

TABLEAU XII

Spectres RMN
de quelques esters et esters d'énols dans la région d'absorption des protons éthyléniques

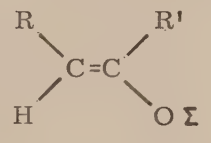
L'examen de ce tableau conduit aux conclusions suivantes :

Le déplacement chimique d'un proton éthylénique dans les esters et éthers d'énols est fonction de sa position par rapport au groupement acétoxyle ou alcoxyle.

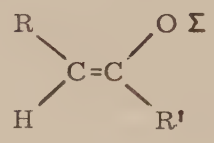
On observe toujours une valeur maximum de δ (champs le plus faible) pour, suivant nos conventions, un dérivé trans (H et $OCOCH_3$ du même côté de la double liaison).

Il semble alors logique de supposer, que dans le cas d'un ester ou d'un éther d'énol (carbone ou stannique) dont la liaison éthylénique est trisubstituée, il en sera de même.

Par conséquent, selon la terminologie que nous avons adoptée, le dérivé "trans" sera très certainement celui dont le proton éthylénique absorbe au champs le plus faible.



trans



cis

δ H trans > δ H cis (Σ = -COR, -R, $-SnR_3$)

c) Chromatographie en phase gazeuse

Deux isomères géométriques du type cis-trans, présentent généralement des temps de rétention différents sur une colonne chromatographique donnée. Ce temps est souvent plus important pour l'isomère trans que pour le cis ; il n'est cependant pas possible de se baser sur cette seule remarque pour attribuer les structures, d'autant que dans le cas qui nous occupe, la notion d'isomère cis et trans est complexe.

Néanmoins, en envisageant une série homogène et dans des conditions sensiblement identiques, on peut penser que l'ordre d'élution des différents isomères est constant.

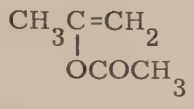
H.O. HOUSE et V. KRAMAR (140) l'ont effectivement vérifié à l'aide d'isomères d'esters et d'éthers d'énols purs de structure connue et également avec des esters d'énols à liaison éthylénique trisubstituée dont ils ont établi la structure par R.M.N.

On peut en déduire que, selon notre définition, le dérivé cis doit posséder toujours un temps de rétention inférieur à celui du dérivé trans.

Nous verrons que cette proposition se trouve vérifiée dans tous les cas que nous avons envisagés pour notre part.

III - PARTIE EXPERIMENTALE

1°) Acétate d'isopropényle

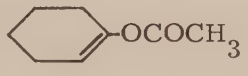


Nous l'avons obtenu en faisant passer un courant de cétène (pyrolyse de l'acétone (142) sur de l'acétone à 55° en présence d'acide sulfurique. Les rendements sont en général assez faibles : environ 30 %.

$E_{760} = 97°$ $\quad d_4^{20} = 0,9177$ $\quad n_D^{20} = 1,4000$

RM calculé pour $C_5H_8O_2$	26,58
trouvé	26,41

2°) Acétate de cyclohexényle (139)



On l'obtient de la même façon que l'acétate d'isopropényle :

$E_{30} = 80°$ $\quad d_4^{20} = 1,0088$ $\quad n_D^{20} = 1,4575$

RM calculé pour $C_8H_{12}O_2$	38,34
trouvé	37,83

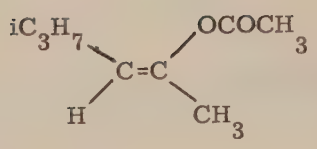
3°) Acétates des énols de l'isobutylméthylcétone

a) Méthode organique

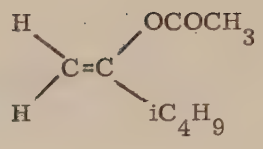
La réaction est réalisée à 80° par passage de cétène dans l'isobutylméthylcétone en présence d'acide sulfurique. Par distillation, on isole une fraction qui présente les caractéristiques suivantes :

$E_{198} = 102°$ $\quad d_4^{20} = 0,8823$ $\quad n_D^{20} = 1,4169$

La cétone de départ est dissymétrique, on peut donc attendre la formation des deux isomères de position :



I (cis et trans)



II

b) Méthode organométallique

Par scission du dérivé d'addition de l'hydrure de tributylétain sur l'oxyde de mésityle avec le chlorure d'acétyle (cf. p. 119), on isole en bon rendement le composé suivant :

$E_{33} = 55\text{-}58°$ $\qquad d_4^{20} = 0,8874$ $\qquad n_D^{20} = 1,4165$

Nous verrons que cette méthode conduit uniquement à des isomères du type I.

c) Structure des esters d'énols obtenus

La figure 17 présente les chromatogrammes analytiques des fractions obtenues par les deux méthodes ci-dessus.

Les pics 1 et 1' correspondent à l'isobutylméthylcétone de départ (ou d'hydrolyse).

Il a été aisé, par chromatographie préparative, de séparer d'une part les produits correspondant aux pics 2 et 3 et ceux correspondant à 2' et 3' (Megachrom ; colonnes Apiezon L - Firebrick ; T = 102° ; Pressions l.b.s. : 10-1,5 ; Helium ; injections : 1 ml).

Constituants 2 et 2'

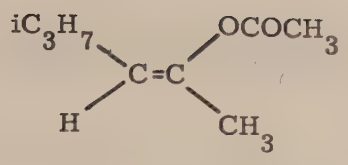
- Leurs spectres infrarouges sont identiques et on note en particulier une absorption ν C=C à 1695 cm^{-1} qui correspond à une liaison éthylénique trisubstituée.

- Les spectres de RMN sont superposables et on remarque le doublet à 4,71 p.p.m. (J = 9,5 c.p.s.) correspondant au proton éthylénique.

- Moment dipolaire mesuré dans le benzène $\mu = 1,75 \pm 0,02$ D.

Il s'agit de l'ester I cis (*).

* Ces caractéristiques physicochimiques sont sensiblement en accord avec celles déjà décrites pour le même dérivé (140).



$n_D^{20} = 1,4162$

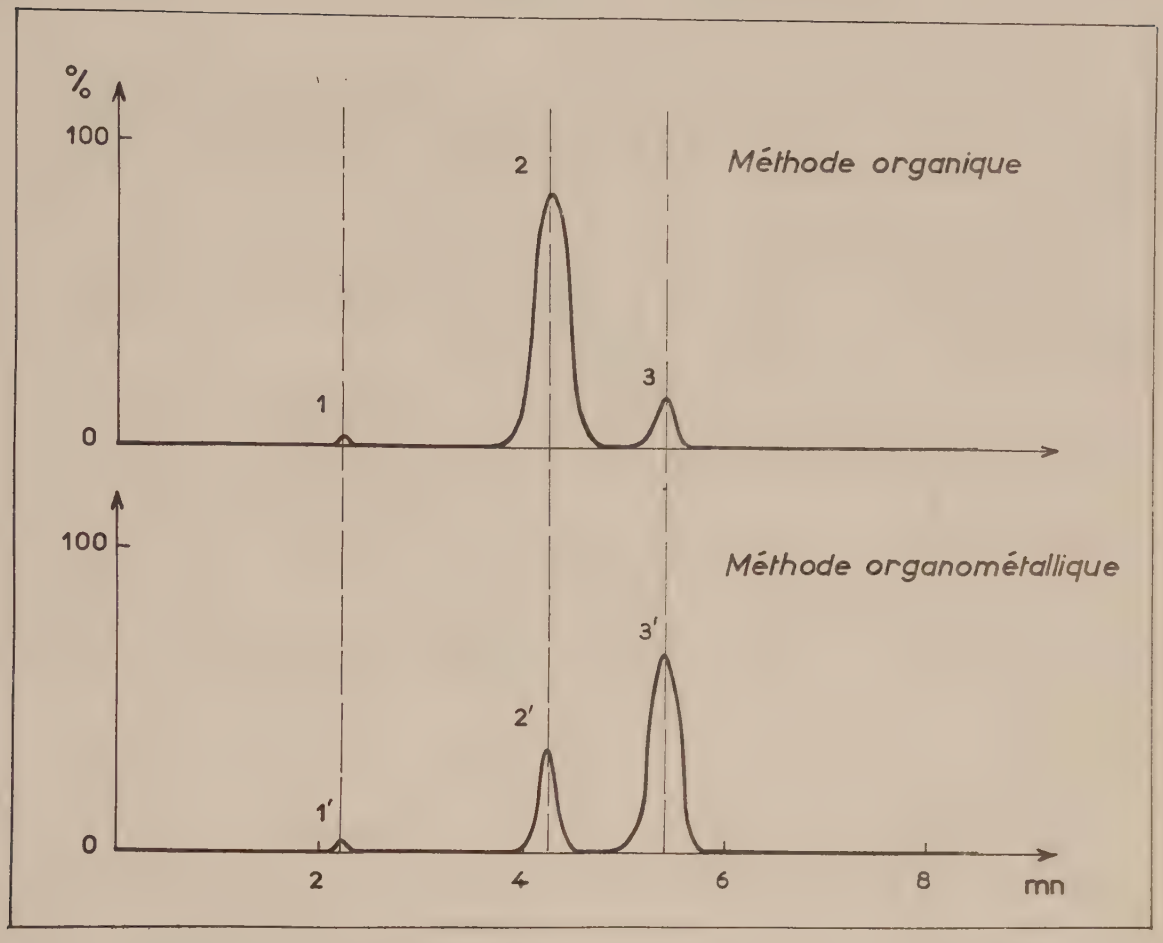


FIGURE 17 - Acétates d'énols de l'isobutylméthylcétone.
Etude chromatographique.
(P.E. 154 ; Colonnes Apiezon L - Firebrick ; T = 118° ; Pressions l.b.s. : 20 ; Hélium)

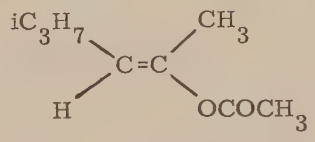
Constituants 3 et 3'

- Le composé correspondant à 3' est un dérivé du type I (ν C=C à 1695 cm^{-1}).

- Les spectres de RMN confirment cette attribution : doublet à 4,85 p.p.m. (J = 9,5 c.p.s.).

- Moment dipolaire mesuré dans le benzène $\mu = 1,65 \pm 0,02$ D.

Il s'agit de l'ester I trans.



$n_D^{20} = 1,4188$

La comparaison des spectres infrarouges des deux fractions 3 et 3' indique que 3 est un mélange de 3' et d'un autre composé qui possède des absorptions caractéristiques d'une liaison éthylénique en bout de chaîne $CH_2=C$ (ν C=C 1665 cm^{-1}, ν C-H vinylique 3100 cm^{-1}).

Il s'agit donc d'un mélange des isomères I trans et II (multiplet dans la région des protons vinyliques en RMN).

Le chromatogramme des fractions 3 et 3' dans des conditions permettant une analyse plus fine est représenté sur la figure 18.

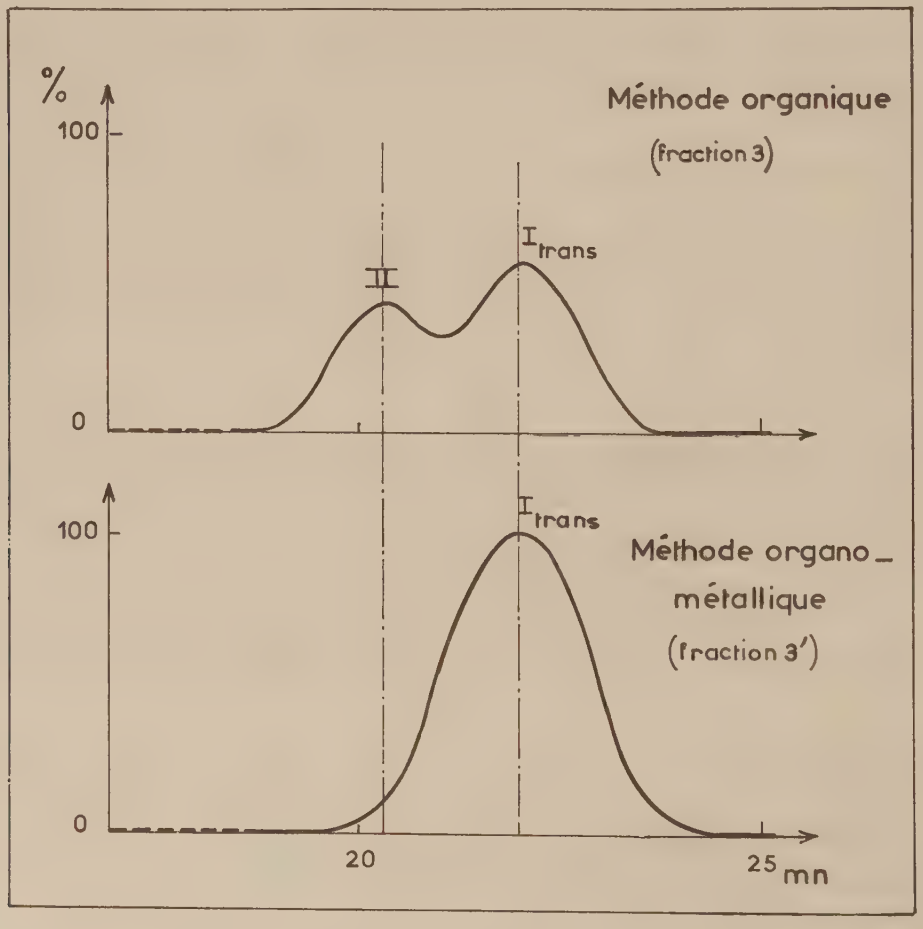
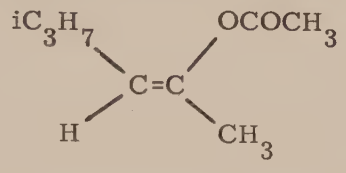
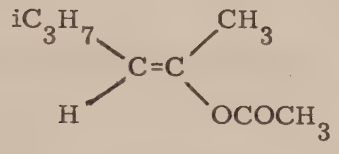


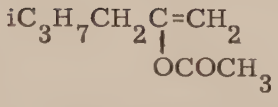
FIGURE 18 - Acétates d'énols de l'isobutylméthylcétone.
Etude chromatographique.
(P.E. 154 ; Colonnes Apiezon L - Firebrick ; T = 52° ; Pression l.b.s. : 20 ; Hélium)

Bien que les deux composants de la fraction 3 soient ici distincts, il ne nous a cependant pas été possible d'obtenir leur séparation en chromatographie préparative.

En résumé, la préparation des acétates d'énols de l'isobutylméthylcétone par la méthode au cétène a conduit à un mélange dont la composition est la suivante (*) :

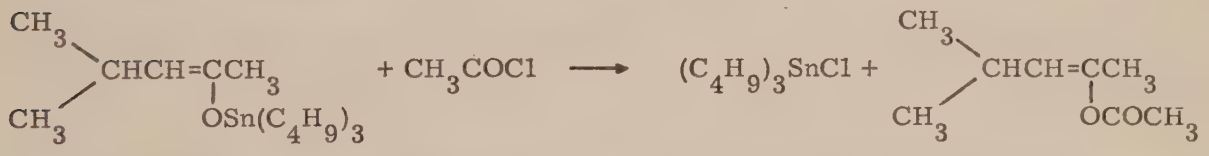
I cis  85 %

I trans  8 %

II  7 %

Il nous a été possible d'obtenir en chromatographie préparative I cis pur, mais nous n'avons pas pu séparer le mélange I trans + II.

La méthode de scission des énoxyétains par le chlorure d'acétyle



conduit à un mélange des deux isomères géométriques dans les proportions suivantes :

I cis = 34 %
I trans = 66 %

* Si de nouvelles expériences ont conduit à des distributions d'isomères sensiblement du même ordre, nous avons cependant parfois noté des variations assez importantes. Signalons que nous avons également préparé ces esters par transestérification entre l'acétate d'isopropényle et l'isobutylméthylcétone (143) : le mélange ainsi obtenu a la composition suivante :

I cis : 55 % I trans : 20 % II : 25 %

Il est alors très facile de les séparer en chromatographie préparative et par là d'obtenir l'isomère I trans pur.

La préparation et la séparation d'autres esters de l'énol de l'isobutylméthylcétone sont particulièrement aisées avec cette méthode. Nous avons obtenu d'excellents rendements en propionates et benzoates d'énols en utilisant les chlorures de propionyle et de benzoyle.

propionate I' cis = 44 %

propionate I' trans = 56 %

benzoate I'' cis = 45 %

benzoate I'' trans = 55 %

Les esters isomères purs sont facilement isolés par chromatographie en phase gazeuse préparative.

4°) Acétates des énols de la méthylpropylcétone

a) Méthode organique

On fait passer le cétène dans la méthylpropylcétone à 70° en présence d'acide sulfurique. On isole par distillation une fraction d'acétates d'énols dont les caractéristiques sont :

$E_{200} = 100°$ $\qquad d_4^{20} = 0,9005$ $\qquad n_D^{20} = 1,4168$

De la même manière que dans le cas précédent, nous verrons qu'il s'agit ici de trois isomères.

b) Méthode organométallique

Le mélange des dérivés C- et O- stanniques obtenu par réaction de l'hydrure de tributylétain sur la méthylpropénylcétone est traité par le chlorure d'acétyle.

$C_{17}H_{36}OSn$	0,096 mole	36 g
CH_3COCl	0,127 mole	10 g

Après l'addition (très exothermique) du chlorure d'acétyle, puis élimination de l'excès sous vide, le mélange est séparé par distillation.

1 - E_{25} = 55-60° 7,9 g

2 - E_{25} = 85-88° 1,6 g

3 - $E_{0,8}$ = 102-104° 26,4 g

4 - Résidu.

Fraction I

Ses caractéristiques physiques et son spectre infrarouge montrent qu'elle correspond aux acétates d'énols de la méthylpropylcétone (Rdt. : 64 %)

E_{25} = 55-60° d_4^{20} = 0,9104 n_D^{20} = 1,4174

Nous verrons plus loin sa composition exacte.

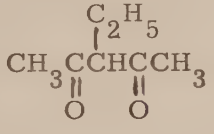
Fraction 2

E_{25} = 85-88° d_4^{20} = 0,9637 n_D^{20} = 1,4496

Bien qu'impure, cette fraction a une température d'ébullition et des caractéristiques physiques qui permettent de l'identifier à de l'éthylacétylacétone (préparé par sodation de l'acétylacétone, puis réaction avec l'iodure d'éthyle (144) :

L'étude des spectres infrarouges et la comparaison des temps de rétention en chromatographie analytique, confirment cette attribution.

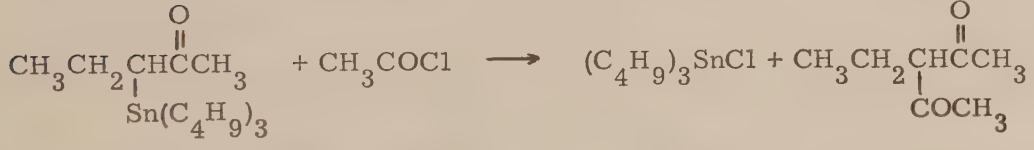
Nous avons donc obtenu l' α-éthylacétylacétone



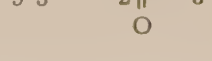
avec un rendement de 13 %.

La présence de ce composé peut s'interpréter de deux manières :

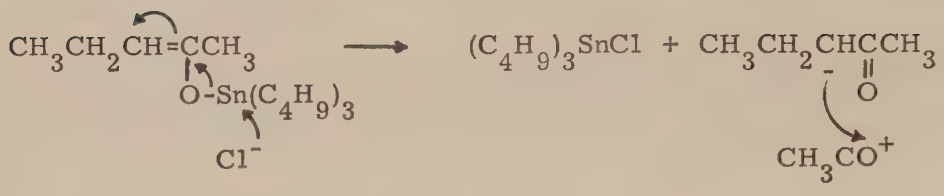
- Scission de la liaison Sn-C du dérivé C-stannique (*)



* En réalisant la scission d'une cétone α-stannique par le chlorure d'acétyle, nous avons obtenu à la fois l'acétate d'isopropényle et l'acétylacétone (145). Dans les conditions de la réaction l'acétate d'isopropényle ne se transforme pas en β-dicétone.



- Scission en I-4 du dérivé O-stannique



Fraction 3

Cette fraction est identifiée au chlorure de tributylétain :

$d_4^{20} = 1,1984$ $\qquad$ $n_D^{20} = 1,4896$

c) Structure des esters d'énols obtenus

Comme on pouvait s'y attendre, le spectre infrarouge du mélange préparé par la méthode organique présente les absorptions ν C=C à 1665 cm^{-1} et ν C-H vinylique à 3100 cm^{-1} caractéristiques d'un ester d'énol du type II. Le spectre du mélange obtenu par voie organométallique correspond seulement à des éthyléniques trisubstitués (ν C=C vers 1690 cm^{-1}, ν C-H éthylénique vers 3020 cm^{-1}). Nous avons représenté sur la figure 19 les chromatogrammes analytiques :

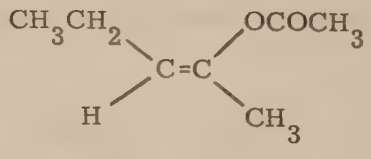
1 et 1' sont identifiés à la méthylpropylcétone. La séparation de 2 + 3 et 4 ainsi que de 2' et 4' a été facilement réalisée par chromatographie préparative (Mégachrom ; colonnes : Alpiezon L - Firebrick ; T° = 105° ; pressions l.b.s. : 10-1,5 ; Helium ; Injections : 0,7 ml).

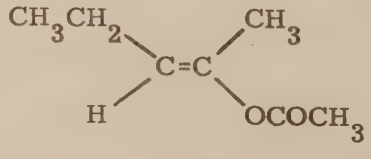
On déduit de l'étude des spectres infrarouges et de RMN de chaque fraction que :

- 2 est identique à 2' δ H éthylénique = triplet centré à 4,93 p.p.m. (J = 7,5 c.p.s.)

- 4 est identique à 4' δ H éthylénique = triplet centré à 5,08 p.p.m. (J = 7,5 c.p.s.)

On peut donc conclure que :

- 2 correspond à l'ester I cis  $n_D^{20} = 1,4161$

- 4 correspond à l'ester 1 trans  $n_D^{20} = 1,4199$

- 3 est l'acétate isomère de position (II) : $CH_3CH_2CH_2\underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{C}=CH_2$

Nous avons pu isoler une faible quantité de ce dernier au moyen d'une nouvelle chromatographie préparative du mélange 2 + 3 réalisée dans des conditions différentes (T = 70° ; Pressions l.b.s. : 8 - 2).

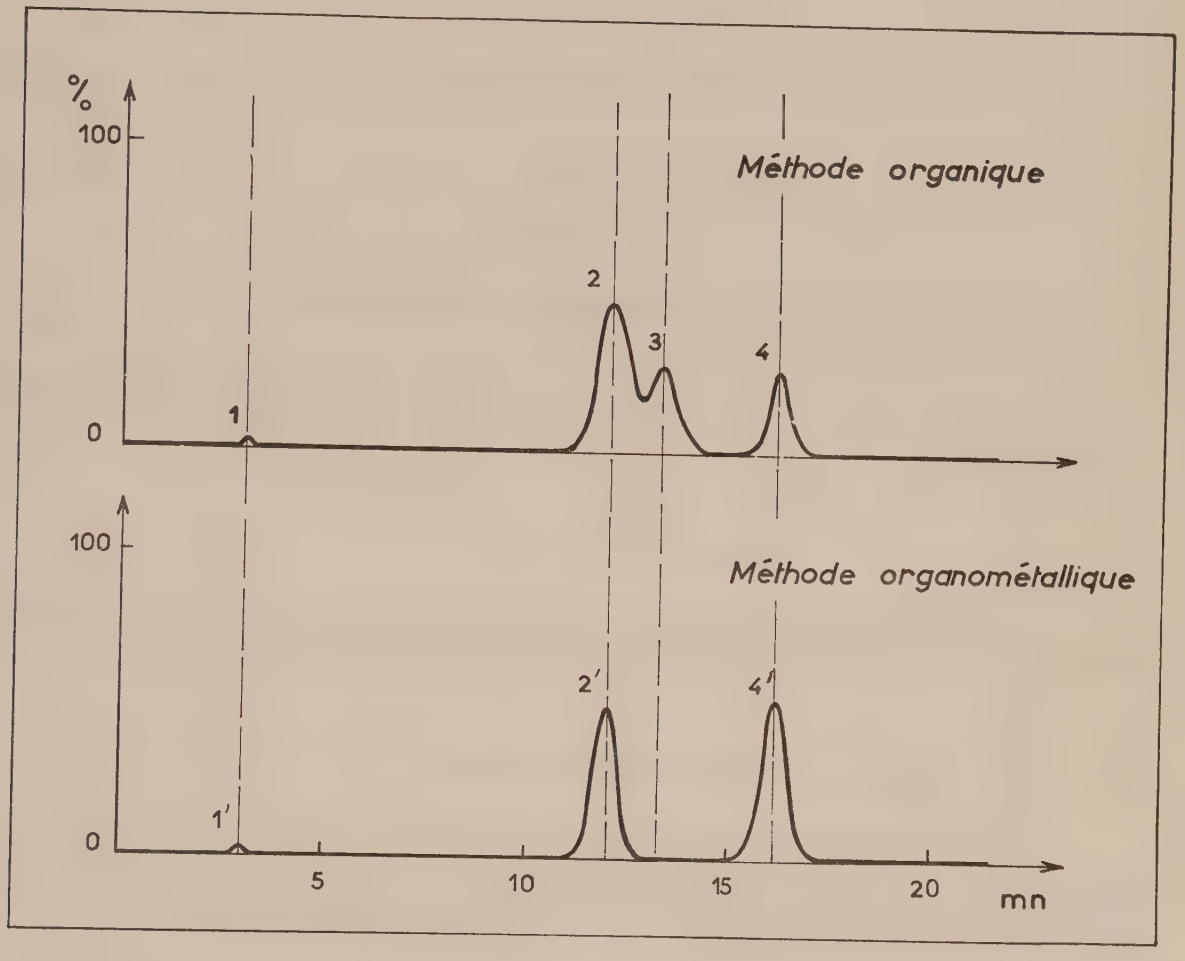
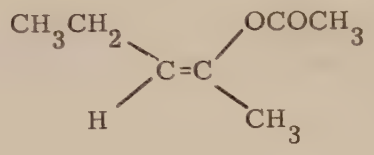
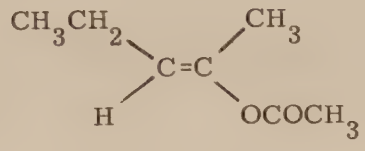
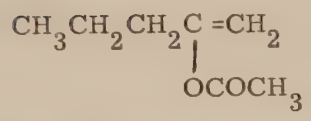


FIGURE 19 - Acétates d'énols de la méthylpropylcétone.
Etude chromatographique.
(P.E. 154 ; Colonnes Apiezon L - Firebrick ; T = 51° ; Pression l.b.s. : 20 ; Hélium)

En résumé : La préparation des acétates d'énols de la méthylpropylcétone par la méthode au cétène conduit à un mélange dont la composition est la suivante :

I cis  46 %

I trans  26 %

II  28 %

Par chromatographie, I trans est séparé facilement, mais I cis n'a pu être obtenu pur qu'en très faible quantité.

La scission des dérivés d'addition de l'hydrure de tributylétain sur la méthylpropénylcétone conduit, par contre, à un mélange des deux isomères géométriques de composition :

I cis = 48 %

I trans = 52 %

Ces deux composés sont alors très facilement séparables en chromatographie préparative et on peut ainsi isoler des quantités appréciables de I cis pur.

5°) Acétates de l'énol de l'isovaleraldéhyde

Nous avons employé dans ce cas uniquement la méthode organométallique : l'addition de l'hydrure de tributylétain en 1-4 sur la diméthylacroléine conduit à un mélange des formes cis et trans d'un énoxyétain accompagné d'un alcoxyétain α-éthylénique provenant d'une addition en 3-4. (cf. partie IV).

Ce mélange est soumis à l'action du chlorure d'acétyle

$C_{17}H_{36}OSn$	0,022 mole	8,4 g
CH_3COCl	0,038 mole	3 g

On verse lentement le chlorure d'acétyle sur le produit stannique. Il se produit un fort échauffement. A la fin de la réaction, l'excès de chlorure d'acétyle est éliminé sous vide.

On distille alors les fractions suivantes :

1 - E_{26} = 47-52°	2 g
2 - E_1 = 105-106°	7,6 g
3 - Résidu.	

Fraction 1 : Température d'ébullition et spectre infrarouge indiquent que cette fraction contient les esters d'énols. Rdt. : 72 %.

Fraction 2

Il s'agit du chlorure de tributylétain.

- Structure des esters d'énols obtenus

Le chromatogramme analytique de la fraction contenant les esters d'énols a été représenté sur la figure 20.

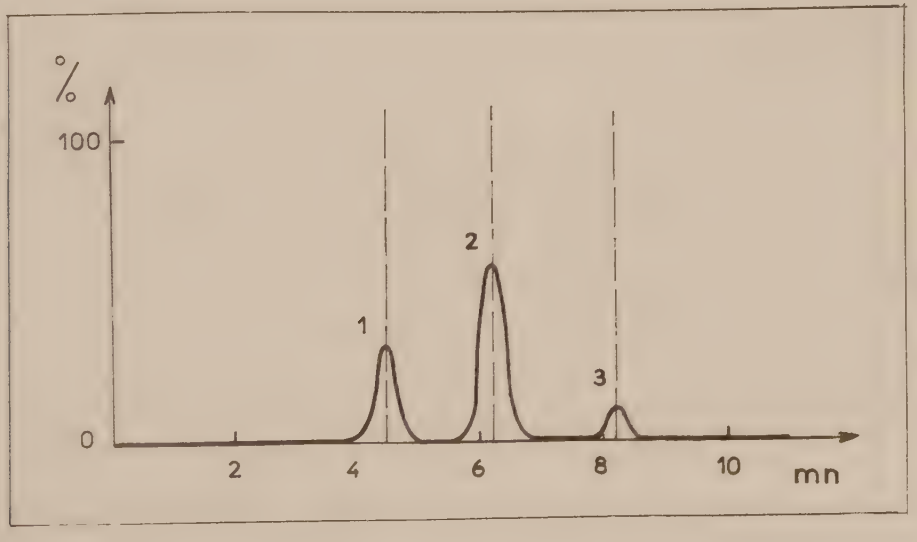


FIGURE 20 - Acétates d'énols de l'isovaléraldéhyde.
Etude chromatographique.
(P.E. 154 ; Colonnes Apiezon L - Firebrick ; T = 80° ; Pression l.b.s. : 20 ; Hélium)

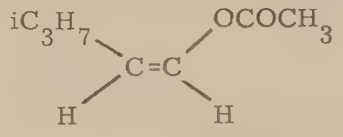
Les trois constituants sont facilement séparés en chromatographie préparative, soient 1, 2 et 3 (Megachrom ; colonnes Apiezon L-Firebrick ; T = 97° ; Pressions l.b. s. : 10-1,6 ; Helium ; injections : 1,5 ml).

Constituant 1

- Infrarouge - νC=O ester : 1755 cm^{-1} ; νC=C : 1665 cm^{-1} ; γC-H éthylénique : 760 cm^{-1}.

- RMN (7% dans CCl_4) : doublet à 6,88 p.p.m. (J=6,5 c.p.s.) Intensité : 1
  4 signaux centrés à 4,63 p.p.m. (J=6,5 et 8,5 c.p.s.) Intensité : 1.

Il s'agit par conséquent de l'isomère I cis



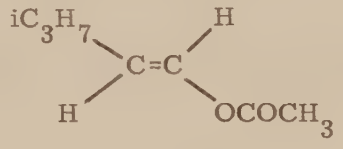
n_D^{20} = 1,4170

Constituant 2

- Infrarouge = νC=O ester : 1775 cm^{-1} ; νC=C 1670 cm^{-1} ; γC-H éthylénique 935 cm^{-1}.

- RMN (7% dans CCl_4) : doublet à 7,00 p.p.m. (J=12,5 c.p.s.) Intensité : 1
  4 signaux centrés à 5,28 p.p.m. (J=12,5 et 7,5 c.p.s.) Intensité : 1

Ce produit est donc l'isomère I trans



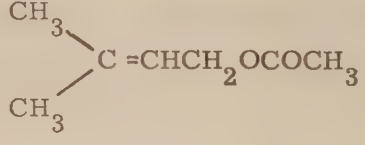
n_D^{20} = 1,4204

Constituant 3

- Infrarouge = νC=O ester : 1730 cm^{-1} ; νC=C : 1760 cm^{-1}.

- RMN (7% dans CCl_4) : triplet à 5,36 p.p.m. (J=7 c.p.s.) Intensité : 1
  doublet à 4,55 p.p.m. (J=7 c.p.s.) Intensité : 2.

Ces valeurs sont identiques à celles du produit de scission du (méthyl-3 propène-2 oxy)tributylétain par le chlorure d'acétyle. Il s'agit de l'ester α-éthylénique suivant :



dont les caractéristiques physiques sont :

$d_4^{20} = 0,9150$	$n_D^{20} = 1,4288$
RM calculé pour $C_7H_{12}O_2$	35,84
trouvé	36,05

En résumé : la scission par le chlorure d'acétyle des produits d'addition du tributylstannane sur la diméthylacroléine conduit à un mélange d'isomères de composition suivante :

I cis	= 37 %
I trans	= 55 %
Ester α-éthylénique	= 8 %

En fait, nous avons vérifié au cours de nombreuses manipulations que la proportion d'ester α-éthylénique, et par là de dérivé stannique d'addition sur le carbonyle de la diméthylacroléine, est assez variable, pouvant atteindre jusqu'à 37 % du mélange.

CHAPITRE II

TRANSALCOXYLATION DES ESTERS D'ENOLS PAR LE METHOXYTRIBUTYLETAIN

I - TRANSALCOXYLATION DE L'ACETATE D'ISOPROPENYLE (acétoxy-2 propène-1)

$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	0,062 mole	20 g
$CH_2=\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CH_3$	0,080 mole	8 g

Après avoir mélangé les réactifs, on distille lentement l'acétate de méthyle formé, puis le léger excès d'acétate d'isopropényle. On obtient enfin 17 g (Rdt. : 79%) d'un dérivé qui présente des caractéristiques physiques identiques à celles du produit décrit par A.N. NESMEYANOV.

$E_{1,9} = 132°$ $\quad d_4^{20} = 1,1316$ $\quad n_D^{20} = 1,4863$

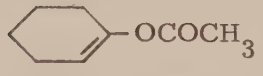
RM calculé pour $C_{15}H_{32}OSn$ (C -dérivé)	87,57
trouvé	88,09
Analyse	Sn %
calculé pour $C_{15}H_{32}OSn$	34,29
trouvé	34,62

Les spectres infrarouge et de RMN sont en accord avec la structure C-stannique déjà proposée (130). Signalons cependant que nous situons la bande $\nu C{=}O$ à 1676 cm^{-1} au lieu de 1684 cm^{-1} comme il a été rapporté. Il s'agit donc bien du (propylone-2) tributylétain : $(C_4H_9)_3SnCH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$.

II - TRANSALCOXYLATION DE L'ACETATE DE CYCLOHEXENYLE (acétoxy-1 cyclohexène-1)

Mode opératoire :

$(C_4H_9)_3SnOCH_3$ 0,061 mole 19,7 g

 0,064 mole 9 g

Dans les mêmes conditions que précédemment, mais après avoir séparé une importante fraction souillée par de l'acétate de tributylétain (qui abaisse fortement le rendement de la préparation) on obtient 8,2 g (Rdt. 35 %) d'un dérivé organostannique :

$E_{1,3}$ = 146-148° d_4^{20} = 1,1324 n_D^{20} = 1,4942

RM calculé pour $C_{18}H_{36}OSn$ { C-stannique 99,33 ; O-stannique 100,12

trouvé 99,53

Analyse	C %	H %	Sn %
calculé pour $C_{18}H_{36}OSn$	55,81	9,30	30,75
trouvé	56,07	9,23	30,32

On note que ces caractéristiques sont assez différentes de celles rapportées par A.N. NESMEYANOV (n_D^{20} = 1,4805, d_4^{20} = 1,1290) (130).

Structure

Le problème de la structure C- ou O-stannique de ce dérivé a été résolu par les méthodes spectrographiques.

a) Infrarouge

La figure 21 représente son spectre complet.

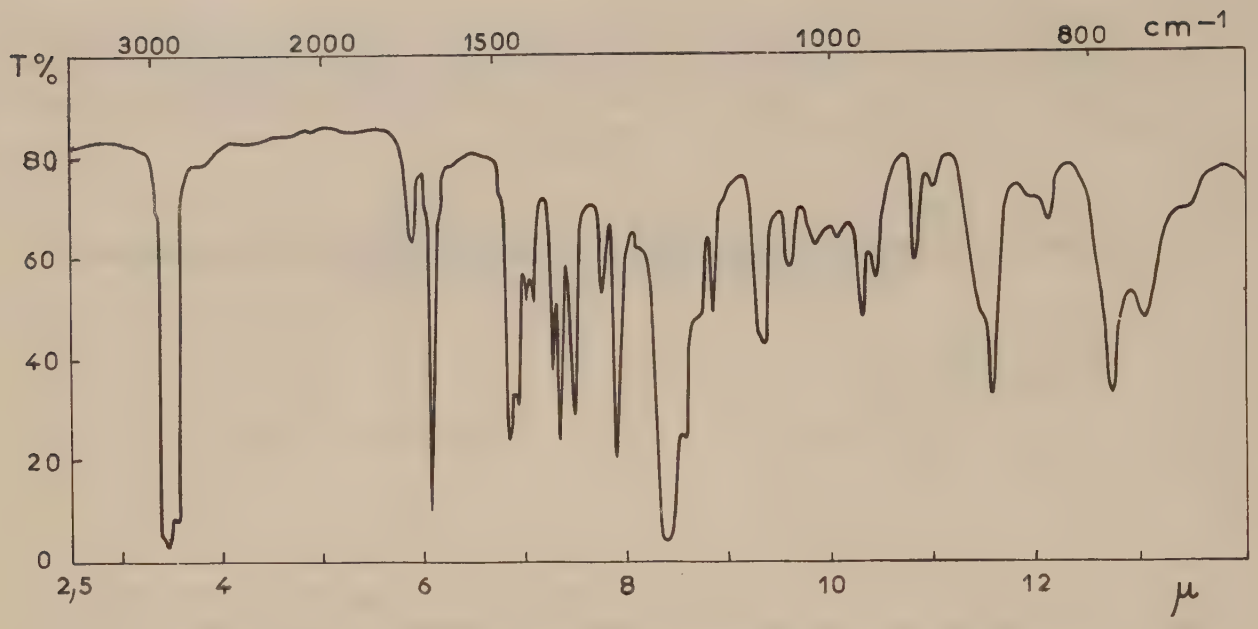


FIGURE 21 - Transalcoxylation de l'acétate de cyclohexényle par le méthoxytributylétain. Spectre infrarouge du produit de réaction.
(L. NaCl ; film)

Les différentes bandes caractéristiques ont été pointées en solution dans les meilleures conditions d'utilisation du spectrographe (prismes et réseaux).

On note tout particulièrement les absorptions suivantes :

3022 cm^{-1} (f), 1703 cm^{-1} (f), 1647 cm^{-1} (F), 1190 cm^{-1} (FF)

- La bande à 3022 cm^{-1} disparaît après hydrolyse. Nous l'attribuons à νC-H éthylénique du dérivé O-stannique.

- L'absorption à 1703 cm^{-1} est déplacée en solution chloroformique. Il ne s'agit cependant certainement pas de νC=O de l'isomère C-stannique étant donné qu'on l'attend dans la région entre 1680 et 1670 cm^{-1}. Cette bande est due à une association cétone d'hydrolyse - dérivé stannique (146).

- La vibration située à 1647 cm^{-1} disparaît par hydrolyse et n'est pas déplacée par le chloroforme. Nous l'attribuons à νC=C du cyclohexénoxytributylétain.

- Enfin la bande située à 1190 cm^{-1} disparaît par hydrolyse, et sa fréquence est abaissée d'environ 12 cm^{-1} en solution dans le chloroforme. Elle correspond très vraisemblablement à la vibration ν_aSnOC.

Il faut enfin insister sur le fait que l'on ne trouve aucune absorption dans le domaine de fréquences de $\nu C=O$ d'un éventuel dérivé C-stannique.

b) R.M.N.

On remarque principalement une absorption centrée à 4,36 p.p.m. ; il s'agit en fait d'un signal assez mal résolu. Le proton éthylénique de l'éthoxy-1 cyclohexène que nous avons synthétisé absorbe quant à lui à 4,47 p.p.m. Nous attribuons par conséquent, ce signal au proton éthylénique de la forme O-stannique.

En résumé, et contrairement à ce qui avait été rapporté précédemment, l'action de l'acétate de cyclohexényle sur le méthoxytributylétain conduit à un dérivé à structure énoxystannique et non C-stannique.

Nous avons confirmé ce résultat par plusieurs autres expériences identiques : aucune d'entre elles n'a permis de mettre en évidence la présence de l'isomère C-stannique.

III - TRANSALCOXYLATION DES ACETOXY-2 METHYL-4 PENTENES-2

1°) Ester cis

$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	0,048 mole	15,5 g
cis $iC_3H_7CH=\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\overset{}{C}}CH_3$	0,049 mole	7 g

Après distillation de l'acétate de méthyle, et séparation de têtes (contenant de l'acétate de tributylétain) on isole 11,2 g (Rdt. = 60 %) d'un dérivé légèrement coloré présentant les caractéristiques suivantes :

$E_{0,4} = 122\text{-}123°$ $\quad d_4^{20} = 1,0786$ $\quad n_D^{20} = 1,4749$

RM calculé pour $C_{18}H_{38}OSn$	C -dérivé	101,61
	O -dérivé	102,25
trouvé		101,52

Analyse

	Sn %
calculé pour $C_{18}H_{38}OSn$	30,59
trouvé	31,15

Ces constantes physiques sont sensiblement identiques à celles du produit de l'addition du tributylstannane sur l'oxyde de mésityle (les légères variations relevées proviennent de leur extrême fragilité à l'humidité), et leurs spectres infrarouge et RMN sont absolument superposables. On obtient donc par une voie différente le même composé O-stannique mélange de deux formes isomères cis et trans en proportions identiques. Signalons qu'une scission par le chlorure d'acétyle conduit aux acétates d'énols cis et trans en quantités dans le rapport 1/2.

2°) Ester trans

$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	0,031 mole	10 g
trans $iC_3H_7CH{=}C(OCOCH_3)CH_3$	0,032 mole	4,5 g

Dans les mêmes conditions que précédemment, on obtient 8,8 g de produit légèrement jaune (Rdt. : 73 %).

$E_{5,5}$ = 154-155° d_4^{20} = 1,0801 n_D^{20} = 1,4745

RM calculé pour $C_{18}H_{38}OSn$	C -dérivé	101,61
	O -dérivé	102,25
trouvé		101,31

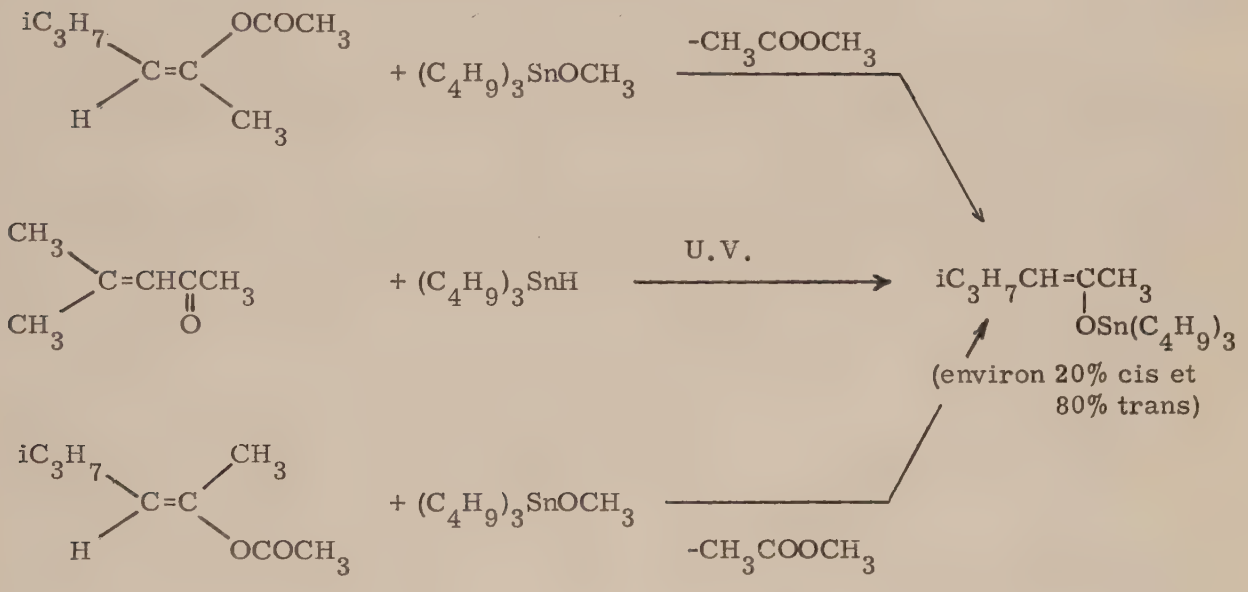
Analyse

	Sn %
calculé pour $C_{18}H_{38}OSn$	30,59
trouvé	30,64

Constantes et spectres (IR et RMN) permettent d'identifier le produit de réaction à celui décrit précédemment.

3°) Conclusion

Les transalcoxylations des acétates cis et trans nous ont conduit au même mélange des formes cis et trans énoxystanniques. De plus, le produit est absolument identique à celui préparé par fixation en 1-4 de l'hydrure de tributylétain sur l'oxyde de mésityle. Le schéma ci-dessous résume nos résultats :



IV - TRANSALCOXYLATION DES ACETOXY-2 PENTENES-2

1°) Ester cis

$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	0,023 mole	7,5 g
cis $CH_3CH_2CH{=}CCH_3$ (OCOCH$_3$)	0,028 mole	3,6 g

On distille lentement l'acétate de méthyle puis quelques gouttes d'acétate d'énol en excès. Après avoir éliminé des têtes contenant l'acétate de tributylétain, on isole une fraction de 5,7 g (Rdt. : 65 %).

$E_{0,3} = 117\text{-}118°$ $\quad d_4^{20} = 1,0936$ $\quad n_D^{20} = 1,4808$

RM calculé pour $C_{17}H_{36}OSn$	C -dérivé	96,98
	O -dérivé	97,62
trouvé		97,55

Analyse	Sn %
calculé pour $C_{17}H_{36}OSn$	31,73
trouvé	32,04

Les spectres infrarouges et RMN de ce dérivé sont absolument superposables à deux du produit de la réaction du tributylstannane avec la méthylpropénylcétone enregistrés dans les mêmes conditions.

La faible quantité d'acétate d'énol récupérée a été étudiée en chromatographie : elle contient 91 % d'ester cis et 9 % d'ester trans (légère isomérisation).

2°) Ester trans

$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	0,039 mole	12,5 g
trans $CH_3CH_2CH{=}C(OCOCH_3)CH_3$	0,048 mole	6,2 g

En opérant de la même façon que précédemment, on obtient 8,2 g (Rdt. : 56%) du composé suivant :

$E_{0,4}$ = 122-123° $\quad d_4^{20}$ = 1,0918 $\quad n_D^{20}$ = 1,4818

RM calculé pour $C_{17}H_{36}OSn$	C-dérivé	96,98
	O-dérivé	97,62
trouvé		97,88

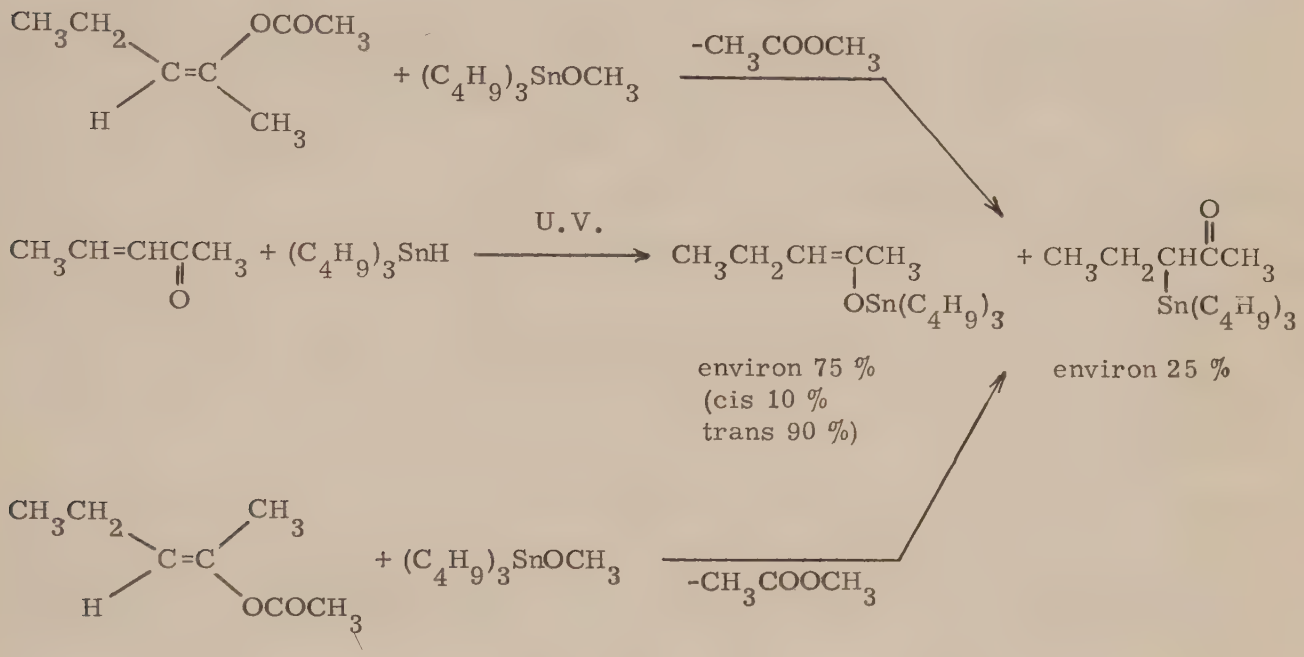
Analyse	Sn %
calculé pour $C_{17}H_{36}OSn$	31,73
trouvé	31,99

Les spectres infrarouges et RMN sont identiques à ceux du composé obtenu par transalcoxylation de l'ester cis.

La fraction d'acétate d'énol récupérée en tête de distillation contient 5 % d'ester cis et 95 % d'ester trans.

3°) Conclusions

La transalcoxylation des esters cis et trans conduit dans ce cas également au même mélange des différents isomères (C- et O- stanniques). Il est identique à celui que l'on a obtenu par réaction du tributylstannane sur la méthylpropénylcétone. D'où le schéma :



V - TRANSALCOXYLATION DES ACETOXY-1 METHYL-3 BUTENES-1

1°) Ester cis

$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	0,004 mole	1,3 g
cis $iC_3H_7CH=CHOCOCH_3$	0,005 mole	0,6 g

L'acétate de méthyle formé est éliminé par distillation, le résidu est en quantité trop faible pour être purifié par distillation.

Néanmoins, nous avons pu enregistrer le spectre infrarouge et le spectre RMN.

Si l'on ne tient pas compte des bandes d'absorption de l'acétate de tributylétain présent dans le milieu, ce spectre infrarouge s'identifie à celui du dérivé d'addition du tributylstannane sur la diméthylacroléine. Les spectres RMN dans la région des protons éthyléniques sont superposables.

2°) Ester trans

$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	0,028 mole	9 g
trans $iC_3H_7CH=CHOCOCH_3$	0,031 mole	4 g

Après élimination de l'acétate de méthyle et de l'acétate de tributylétain, on isole 3,8 g (Rdt. : 38 %) d'un produit stannique.

E_3 = 143-144° d_4^{20} = 1,0929 n_D^{20} = 1,4790

RM calculé pour $C_{17}H_{36}OSn$ { C-dérivé 96,98 ; O-dérivé 97,41

trouvé 97,30

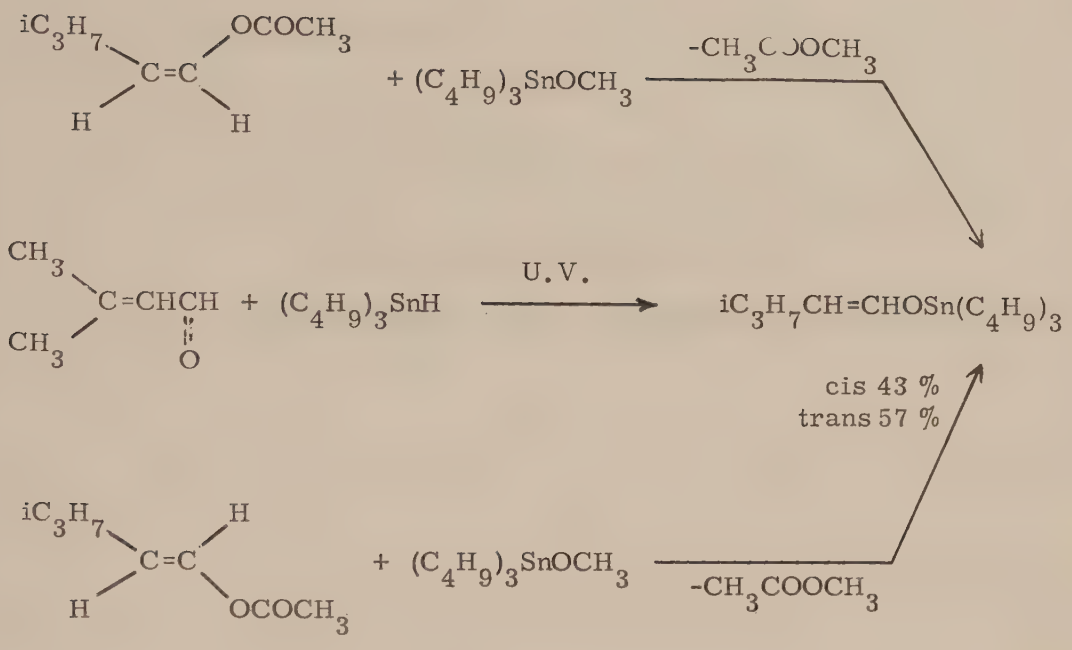
Analyse

	Sn %
calculé pour $C_{17}H_{36}OSn$	31,73
trouvé	31,42

Ici encore les spectres infrarouge et de RMN sont les mêmes que ceux du dérivé d'addition du tributylstannane sur la diméthylacroléine (les absorptions dues au dérivé d'addition 3-4 qui souille légèrement ce dernier composé sont très faibles).

3°) Conclusions

La transalcoxylation des esters cis et trans d'une part, et l'addition en 1-4 de l'hydrure de tributylétain sur la diméthylacroléine d'autre part, conduisent au même mélange d'isomères cis et trans énoxystanniques :



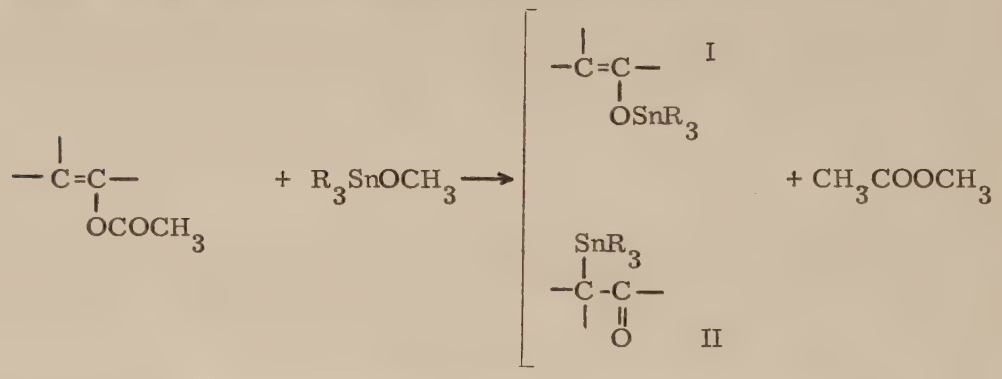
Signalons enfin que nous avons effectué un certain nombre de transalcoxylations d'autres esters d'énols ; en particulier ceux de la diisobutylcétone. On observe, dans ce cas, la formation d'un produit identique à celui obtenu par fixation 1-4 de l'hydrure de tributylétain sur la dihydrophorone. L'acétoxy-2 butène-2 et l'acétoxy-3 pentène-2 (acétates d'énols de l'éthylméthylcétone et de la diéthylcétone) conduisent quant à eux à des mélanges de formes C- et O-stanniques isomères (145).

CHAPITRE III

MECANISMES D'OBTENTION DES DERIVES C- ou O- STANNIQUES

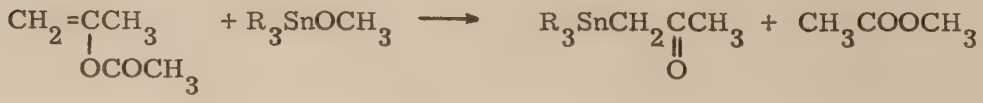
I - PAR REACTION DE TRANSALCOXYLATION

Nous avons fait réagir les esters d'énols sur le méthoxytributylétain :



et montré que, dans la majorité des cas, la forme I prédomine largement.

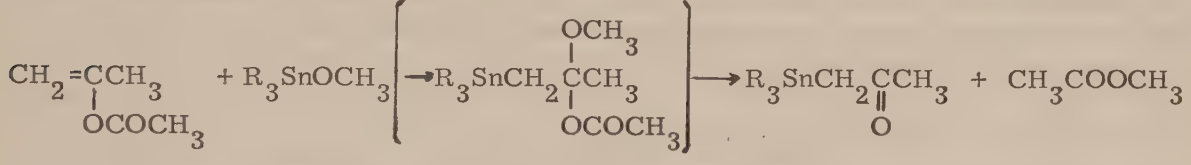
Le problème est maintenant d'envisager les raisons de ce résultat. Rappelons que la formation de cétone α-stannique (II) a été signalée par A.N. NESMEYANOV et ses collaborateurs (130) au cours de la réaction de l'acétate d'isopropényle et de cyclohexényle avec le méthoxytributylétain. Nous avons montré que ce résultat est valable dans le premier cas ; on obtient une cétone α-stannique, selon :



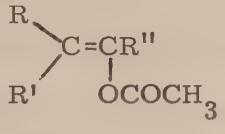
alors qu'au contraire, seul le cyclohexénoxytributylétain, forme O-stannique, apparaît dans le second.

Nous envisagerons cependant, sur le plan général, le mécanisme proposé par ces auteurs.

Pour eux, la formation d'une cétone α-stannique provient de l'addition de l'alcoxyétain sur la double liaison énolique, suivie d'élimination d'ester, selon :

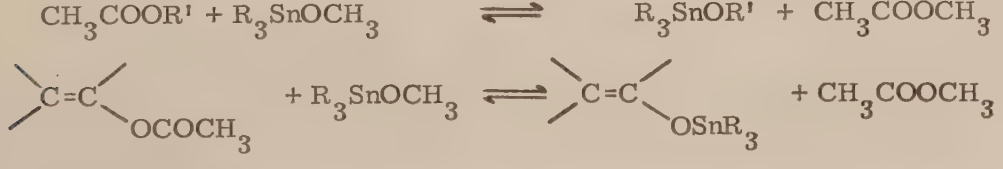


S'il est possible d'admettre une telle fixation dans le cas ci-dessus, elle devient improbable si les hydrogènes du carbone éthylénique terminal sont substitués par des groupes organiques :



Nous avons en effet montré que, si un hydrogénostannane peut s'additionner sur la liaison éthylénique de l'acétate d'isopropényle (R = R' = H, R" = CH_3), il n'en est rien dans le cas où R = iC_3H_7, R' = H, R" = CH_3. (145). On imagine alors assez difficilement l'addition du méthoxytributylétain sur ce même dérivé. D'autre part, une telle réaction ne conduit pas à une cétone α-stannique mais à des énoxyétains. Le mécanisme semble donc différent.

Nous proposons de considérer, après les résultats que nous avons obtenus, que les esters d'énols se comportent vis-à-vis du méthoxytributylétain de la même façon que les esters d'alcools saturée, selon :



Ces équilibres sont déplacés par élimination de l'acétate de méthyle.

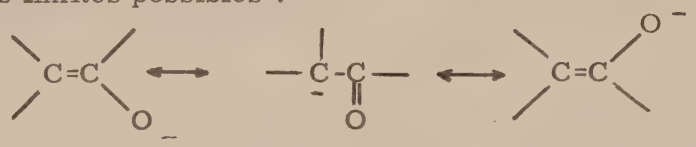
Une preuve complémentaire en faveur de ce schéma est apportée quand on utilise une des formes géométriques possible, cis ou trans, pure : l'ester d'énol en excès est en effet récupéré sous ses deux formes isomères (cis + trans). Nous avons naturel-

lement vérifié qu'aucune isomérisation n'est possible en dehors de la réaction elle-même.

D'autre part, nous avons étendu cette réaction à un certain nombre d'acétates d'énols. Nous avons montré que quelle que soit la structure géométrique de l'ester initial, le même mélange de dérivés organostanniques apparaît : selon les cas O-dérivé (cis + trans), ou O-dérivé (cis + trans) + C-dérivé, dans des proportions identiques.

Il semble donc que non seulement on ait affaire à une réaction d'échange, mais que, de plus, elle procède par l'intermédiaire d'un ion carbéniate-énolate.

L'identité des produits obtenus, tant à partir d'un ester cis que d'un ester trans, est alors parfaitement logique : l'énolate libéré dans un premier stade, peut prendre les structures limites possibles :



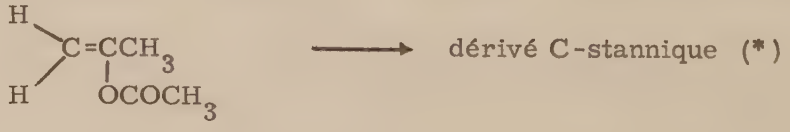
I II III

auxquelles correspondent, suivant les cas, les différents isomères obtenus.

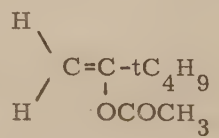
Leur proportion dépend naturellement des groupes liés à la double liaison qui interviennent tant par leur influence électronique que par leur encombrement.

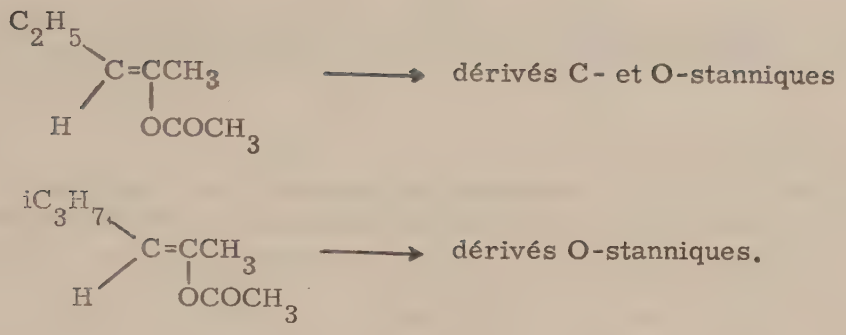
Ce mécanisme général rend compte de nos résultats aussi bien que de ceux des auteurs précédents : il permet d'interpréter la formation dans certains cas bien particuliers, de cétones α-stanniques.

Ce problème de l'obtention de C- ou de O-dérivés, est à rapprocher de celui de l'alcoylation des cétones, qui procède par l'intermédiaire vraisemblable d'un énolate et conduit généralement au dérivé C-alcoylé (en α du carbonyle). Pour les dérivés stanniques, il en va de même : le dérive C-stannique apparaît, sauf dans les cas où la nature des groupes alcoyles de l'énolate intermédiaire ne permet pas sa formation. Ainsi :



* La transalcoxylation de l'acétate d'énol de la pinacoline conduit cependant à un mélange de formes C- et O-stanniques (145), ce qui montre bien que l'exemple de l'acétate d'isopropényle (C-dérivé seulement) constitue une exception.





L'obtention des formes O-stanniques est favorisée par les effets électroniques (+ I) et stériques des groupes alcoyles : la densité électronique au niveau de l'oxygène est accrue, et l'attaque sur le carbone (forme II) est défavorisée.

Enfin, la prépondérance de la forme trans dans le mélange des isomères O-stanniques paraît également liée à l'encombrement stérique.

Nous avons supposé dans tout ce qui précède, que seul l'intermédiaire initial (énolate) est susceptible de redistribution ; on peut aussi envisager une isomérisation au niveau des produits de la réaction : une transformation mutuelle des formes C- et O-stanniques paraît peu probable (146) ; cependant, si elle se produisait, elle serait justifiée par des considérations du même ordre que celles qui précèdent.

II. - PAR ACTION DES HYDRURES ORGANOSTANNIQUES SUR LES CETONES α-ETHYLENIQUES

Nous avons vu que deux types de composés apparaissent lors de ces réactions :

- organostanniques de fixation
- produits de réduction.

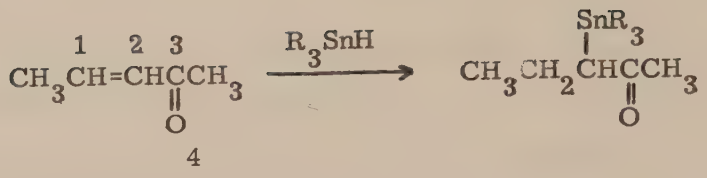
Nous allons examiner successivement leurs mécanismes d'obtention.

1°) Produits d'addition

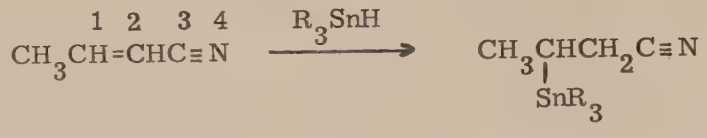
Ils se forment uniquement avec le tributylstannane. Dans chaque cas, on isole un dérivé énoxystannique ; il est accompagné de son isomère C-stannique pour la méthylpropénylcétone.

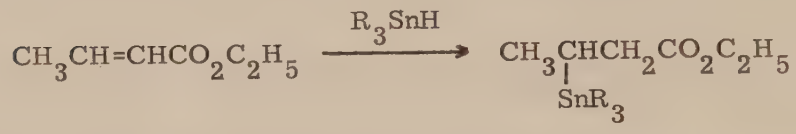
a) Formation du C-dérivé

Formellement, ce dérivé correspond à une fixation du stannane sur la liaison éthylénique en 1-2, le groupe stannique se plaçant sur l'atome de carbone 2 suivant :

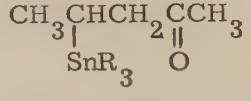


Cependant, une fixation directe en 1-2 avec cette orientation, nous semble peu probable si l'on considère que lors de l'action des stannanes sur le crotononitrile ou le crotonate d'éthyle (57) (58), le fragment stannique se fixe sur l'atome 1 :





Dès lors, une véritable addition en 1-2 sur la méthypropénylcétone devrait conduire à une cétone β-stannique :



Nous pensons plutôt que l'obtention des dérivés C-stanniques est liée à celle des dérivés O-stanniques comme dans les cas envisagés précédemment.

b) Formation des O-dérivés

L'existence de ces dérivés pourrait être interprétée au moyen d'un transfert électronique circulaire :

Un tel processus nécessite une disposition de la cétone éthylénique en s-cis (qui est d'ailleurs sa forme prépondérante habituellement (147)), mais il conduit à un seul isomère géométrique de l'énoxyétain, c'est-à-dire au cis selon nos définitions.

En fait, nous obtenons des mélanges de formes cis et trans O-stanniques, ce qui rend un tel mécanisme peu probable si on suppose comme nous l'avons déjà formulé, qu'il n'y a pas d'isomérisation a posteriori.

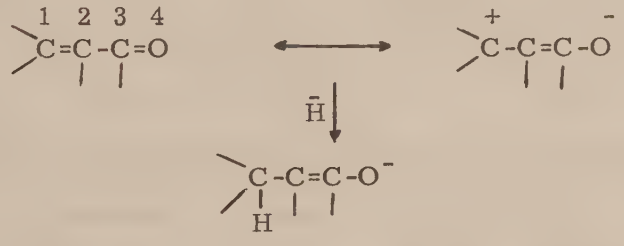
D'autre part, un tel processus circulaire, entraînerait une hypothèse supplémentaire sur le mode de rupture et d'établissement des liaisons peu compatible avec nos conditions expérimentales (catalyse ultraviolette).

L'identité parfaite des produits obtenus tant par fixation des hydrures d'étain sur les cétones α-éthyléniques que par transalcoxylation des esters d'énols cis ou trans nous conduit à proposer un mécanisme faisant appel à un intermédiaire analogue pour ces deux réactions.

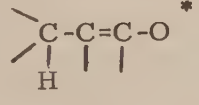
Nous supposons que le premier stade de la réaction des cétones α-éthyléniques avec les hydrures organostanniques est la fixation de l'hydrogène du stannane en position 1 du système conjugué.

Ce mode d'action des hydrures métalliques par intervention initiale de l'hydrogène a été proposé dans un certain nombre d'autres cas (69), (86), (148).

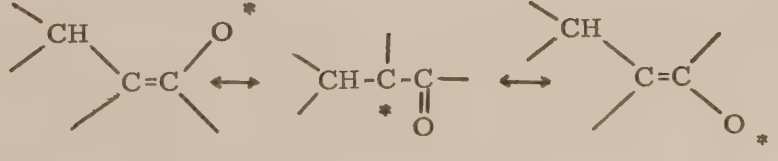
Le stade initial serait donc (dans l'hypothèse de rupture ionique) :



Le mode de catalyse que nous avons employé suggère plutôt un intermédiaire radicalaire d'un type analogue :



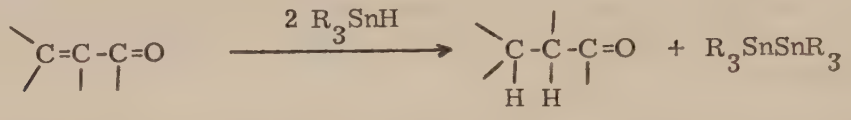
Quelle que soit sa nature (ion ou radical), le raisonnement, et a fortiori les conclusions, sont identiques. A ce niveau, la structure de l'intermédiaire dépend des groupements qui le constituent et sa stabilisation intervient aux dépens de la plus probable de ses structures limites.



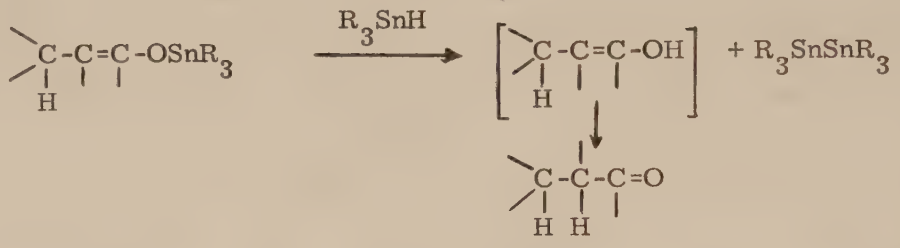
Nous nous trouvons donc ramenés au même problème que dans le cas du premier stade de la transalcoxylation des esters d'énols: il est alors normal d'observer des produits de réaction de même structure et dans les mêmes proportions.

2°) Produits de réduction

La réduction a lieu en faible proportion avec les trialcoylstannanes :

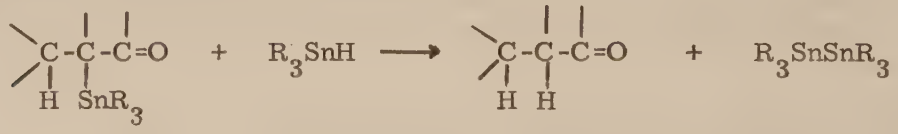


mais elle est totale avec les triarylstannanes. Nous avons montré que les hydrures organostanniques pouvaient scinder le dérivé d'addition dans les conditions expérimentales de la formation de celui-ci, selon :



Le rendement d'une telle réaction avec le tributylstannane est faible (8% pour le dérivé d'addition de l'oxyde de mésityle). Par contre, la réaction de réduction est totale avec le triphénylstannane : ceci signifie que la scission d'un éventuel produit d'addition par l'hydrure d'étain est alors immédiate. Cette vitesse de réaction est liée à la nature du triphénylstannane lui-même (cf Ière partie : mécanisme de la réduction des carbonyles par le triphénylstannane).

Dans le cas où les dérivés d'addition sont constitués par un mélange de formes O- et C-stanniques, on peut penser, par analogie avec le comportement réactionnel de cette dernière forme avec divers réactifs (eau, halogénures d'acides, halogénosilanes), que sa scission par le stannane est possible et qu'elle conduit aux mêmes dérivés que la scission de la forme O-stannique :



APPENDICE

Les caractéristiques des appareils que nous avons utilisés sont présentées dans les tableaux suivants :

A/ Chromatographie

NOM & TYPE	USAGE	COLONNES	GAZ VECTEUR	PRESSION	DETECTION	ERREUR
GRIFFIN & GEORGE Mark II B (G et G)	Analytique	d = 0,75 cm l = 2 m	Azote	négative	Thermistance	5 %
PERKIN -ELMER 154 (P.E.)	Analytique	d = 0,5 cm l = 2 m	Hélium	positive	Thermistance	3 %
BECKMAN mégachrom	Préparatif	8 colonnes en parallèles d = 1,6 cm l = 1,8 m	Hélium	positive	Thermistance	

B/ Spectrographie infrarouge

a) Enregistrement des spectres complets

MARQUE	PRISME ou RESEAU	ETALONNAGE
PERKIN ELMER 137	NaCl	Polystyrène
PERKIN ELMER 237	240 et 120 t/mm	Polystyrène
L E I T Z	NaCl	Polystyrène

b) Analyse fine

REGION SPECTRALE cm^{-1}	MARQUE	PRISME ou RESEAU	LARGEUR SPECTRALE DE FENTE cm^{-1}	ERREUR cm^{-1}	ETALONNAGE
4000 à 2500	LEITZ	300 t/mm	1	$\pm$ 1	CH_4 ; H_2O
2500 à 1700	LEITZ	150 t/mm	1	$\pm$ 1	H_2O
1700 à 750	LEITZ	NaCl	2,5	$\pm$ 1	NH_3
750 à 400	LEITZ	KBr	5	$\pm$ 3	Trichloro 1, 2, 4 benzène

RESUME ET CONCLUSIONS

Au cours de ce travail, nous avons étudié la réactivité des hydrures de triorganoétain (arylés ou alcoylés) vis-à-vis de systèmes non saturés.

Nous avons considéré tout d'abord le cas des liaisons éthyléniques et des carbonyles pris séparément. La réaction d'addition des hydrures organostanniques sur les dérivés éthyléniques a été étendue à la synthèse de quelques nouveaux composés fonctionnels : alcools et acétals organostanniques. L'hydrolyse de ces derniers nous a permis d'obtenir aisément les cétones et aldéhydes correspondants. Les produits ainsi isolés confirment les structures de certains dérivés d'addition d'hydrures d'étain sur des cétones éthyléniques non conjuguées.

Après avoir rappelé les résultats connus à propos du comportement réactionnel des stannanes sur les carbonyles, nous avons envisagé l'action de l'hydrure de triphénylétain sur des cétones cyclaniques. La seule réaction mise en évidence est la réduction de la fonction cétone en alcool : à aucun moment nous n'observons la présence de produit d'addition. Les conditions expérimentales optimales d'utilisation du stannane ont été déterminées, et le cas des méthylcyclohexanones isomères a permis d'envisager la stéréochimie de cette réduction : le degré de stéréospécificité est sensiblement du même ordre que celui que l'on obtient en utilisant d'autres hydrures organométalliques. Le mécanisme fait certainement intervenir la formation d'un produit d'addition qui subit une scission immédiate par l'hydrure de triphénylétain en excès.

L'obtention de produits du type alcoxyétain à partir des trialcoylstannanes et des cétones avait été décrite, si bien que l'on pouvait attendre la formation de tels dérivés à partir des cétones éthyléniques. Afin de faciliter la détermination de leurs structures, nous avons mis au point une nouvelle méthode de synthèse basée sur la transalcoxylation du méthoxytributylétain au moyen d'esters. De plus, nous avons étudié la réactivité de leur chaînon Sn-O-C vis-à-vis d'un certain nombre de réactifs polaires : chlorures et anhydrides d'acides, acides organiques, organomagnésiens et halogénosilanes. On assiste à des scissions très rapides par attaque nucléophile sur l'étain et on notera en particulier que le dernier groupe de ces réactifs permet d'obtenir, avec de bons rendements, des composés du type énoxysiliciés à partir des stanniques homologues.

Disposant ainsi des résultats relatifs à chacune des fonctions prises séparément, et des moyens d'investigation indispensables à la caractérisation du chaînon Sn-O-C, nous avons alors abordé l'étude du comportement réactionnel des dérivés carbonylés éthyléniques.

Dans le cas des cétones γ-éthyléniques, les pôles réactifs se comportent comme s'ils étaient indépendants. Nous observons une addition sur la liaison éthylénique quand celle-ci se trouve placée en bout de chaîne (hexène-1 one-5). Cependant, cette

réaction est concurrencée par la réduction du carbonyle à des températures plus élevées. L'heptène-2 one-5 et la méthyl-2 heptène-2 one-5, à liaison éthylénique plus encombrée, subissent uniquement les réactions sur le carbonyle compatibles avec la nature du stannane utilisé :

- addition et réduction, pour l'hydrure de tributylétain ;
- réduction pour l'hydrure de triphénylétain.

Avec des cétones α-éthyléniques, contrairement à ce que des résultats antérieurs pouvaient laisser prévoir, les hydrures de triorganoétain réagissent le plus souvent aux bornes 1-4 du système conjugué. Là encore, nous devons distinguer le comportement des triaryl- et des trialcoylstannanes.

L'hydrure de triphénylétain conduit en définitive dans les cas envisagés (oxyde de mésityle, phorone, dihydrophorone, méthylpropénylcétone et méthylvinylcétone) à une hydrogénation de la liaison éthylénique avec un rendement très élevé. Il s'agit en fait d'une attaque en 1-4, vraisemblablement par l'intermédiaire d'un dérivé énoxystannique triarylé instable en présence de stannane, qui conduit à la cétone saturée isolée, par l'intermédiaire de sa forme énolique. Les résultats obtenus dans le cas des hydrures d'étain aliphatiques le confirment.

L'hydrure de tributylétain possède lui aussi une action réductrice du même type, mais de rendement limité par les conditions expérimentales. En effet, dans ce cas, les principaux produits obtenus sont des dérivés d'addition. La détermination de leur structure a été ébauchée par voie chimique et réalisée au moyen des méthodes physicochimiques. La spectrographie infrarouge et surtout la résonance magnétique nucléaire ont permis d'identifier des structures énoxystanniques (mélange de formes cis et trans) dans la plupart des cas étudiés (oxyde de mésityle, phorone, dihydrophorone, diméthylacroléine).

Pour la méthylpropénylcétone, on isole un mélange d'énoxyétains cis et trans (O-substitution) et de cétone α-stannique (C-substitution).

La structure de tous ces composés d'addition a été confirmée par voie chimique grâce à l'application de notre méthode de transalcoxylation des esters d'énols. Nous avons isolé à cette fin les isomères cis et trans purs des acétates d'énols, à l'aide d'un nouveau mode d'obtention par voie organométallique, et étudié leurs structures au moyen de différentes méthodes physicochimiques. La transalcoxylation conduit, le plus souvent, à des composés O-stanniques. Quelle que soit la structure géométrique de l'ester employé (cis ou trans), le même mélange des formes cis et trans de l'O-dérivé (et éventuellement la même quantité de C-dérivé) est obtenu.

Enfin, l'identité parfaite, qualitativement et quantitativement, des produits préparés tant par fixation directe des hydrures de trialcoylétains sur les cétones α-éthyléniques que par transalcoxylation des acétates d'énols, nous a amené à proposer une hypothèse générale concernant le mécanisme de leur formation.

BIBLIOGRAPHIE

1 - P. PFEIFFER, R. LEHNARDT, H. LUFTENSTEINER, R. PRADE, K. SCHNURMANN & P. TRUSKIER.- *Z. anorg. Chem.*, 1910, **68**, 102.

2 - M. FARNSWORTH & J. PEKOLA.- *Anal. Chem.*, 1959, **31**, 410.

3 - K. A. KOCHESHKOV.- *Ber.*, 1928, **61**, 1659.

4 - H. GILMAN & W.B.KING.- *J. amer. chem. Soc.*, 1929, **51**, 1213.

5 - H. GILMAN & S. D. ROSENBERG.- *J. amer. chem. Soc.*, 1953, **75**, 3592.

6 - A. BYGDEN.- Silicium als Vertreter des Kohlenstoffs organicher Verbindungen, Uppsala, 1916, p. 74.

7 - K. G. DENBIGH.- *Trans. Faraday Soc.*, 1940, **68**, 936.

8 - R. WEST & E. G. ROCHOW.- *J. amer. chem. Soc.*, 1952, **74**, 2490.

9 - E. L. WARRICK.- *J. amer. chem. Soc.*, 1946, **68**, 2455.

10 - E. FRANKLAND.- *Ann. Chem.*, 1859, **3**, 46.

11 - F. CAUJOLLE, M. LESBRE, D. MEYNIER & G. de SAQUI-SANNES.- *C. R. Acad. Sci.*, 1956, **243**, 987.

12 - W. ZEMAN, E. GADERMAN & K. HARDEBECK.- *Dutch Arch. Klin. Med.*, 1951, **198**, 713.

13 - W. H. LYLE.- *Brit. J. Industr. Med.*, 1958, **15**, 193.

14 - A. CAHOURS.- *Ann. Chem.*, 1860, **114**, 227.

15 - A. LADENBOURG.- *Ann. Suppl.*, 1872, **8**, 55.

16 - G. J. M. VAN DER KERK & J. G. A. LUIJTEN.- *J. appl. Chem.*, 1954, **4**, 307.

17 - J. G. A. LUIJTEN & G. J. M. VAN DER KERK.- Investigations in the field of organotin chemistry. Tin research Institute, Greenford, Middlesex, England, 1955, p. 106.

18 - W. P. NEUMANN.- *Ann. Chem.*, 1962, **653**, 157.

19 - H. JENKER & H. W. SCHMIDT.- Brevet allemand n° 1048275, 1956.

20 - D. WITTENBERG.- *Ann. Chem.*, 1962, **654**, 23.

21 - W. J. POPE & S. J. PEACHEY.- *Proc. chem. Soc.*, 1903, **19**, 290.

22 - P. PFEIFFER & K. SCHNURMANN.- *Ber.*, 1904, **37**, 319.

23 - F. B. KIPPING.- *J. chem. Soc.*, 1928, 7365.

24 - P. R. AUSTIN.- *J. amer. chem. Soc.*, 1932, **54**, 3726.

25 - E. KRAUSE.- *Ber.*, 1918, **51**, 1447.

26 - A. WERNER & P. PFEIFFER.- *Z. anorg. Chem.*, 1898, **17**, 82.

27 - R. K. INGHAM, S. D. ROSENBERG & H. GILMAN.- *Chem. Rev.*, 1960, **60**, 478.

28 - Z. M. MANULKIN.- *Zh. obshch. Khim.*, 1943, **13**, 42.

29 - Z. M. MANULKIN.- *Zh. obshch. Khim.*, 1946, **14**, 1047.

30 - E. KRAUSE.- *Ber.*, 1918, **51**, 912.

31 - G. BAHR.- *Z. anorg. Chem.*, 1948, **256**, 107.

32 - R. N. MEALS.- *J. org. Chem.*, 1961, **26**, 2301.

33 - K. SISIDO & Y. TAKEDA.- *J. org. Chem.*, 1961, **26**, 2301.

34 - K. SISIDO, Y. TAKEDA & Z. KINUGAWA.- *J. amer. chem. Soc.*, 1961, **83**, 538.

35 - H. MATSUDO, H. TAIRGUKI & S. MATSUDO.- *J. chem Soc. Japan.* 1962, **35**, 208.

36 - K. A. KOCHESHKOV.- *Ber.*, 1929, **62**, 996.

37 - K. A. KOCHESHKOV & M. M. NAD.- *Ber.*, 1934, **67**, 717.

38 - K. A. KOCHESHKOV, M. M. NAD & A. P. ALEXANDROV.- *Ber.*, 1934, **67**, 1343.

39 - N. J. JONES, W. C. DAVIES, S. T. BOWDEN, C. EDWARDS, V. E. DAVIES & L. H. THOMAS.-*J. chem. Soc.*, 1947, 1446.

40 - C. A. KRAUSS & W. N. GREER.- *J. amer. chem. Soc.*,1923, **45**, 2946.

41 - A. E. FINHOLT, A. C. BOND Jr & H. I. SCHLESINGER.- *J. amer. chem. Soc.*, 1947, **69**, 1199.

42 - A. E. FINHOLT, A. C. BOND Jr, K. E. WILZBACH & H.I. SCHLESINGER.- *J. amer. chem. Soc.*, 1947, **69**, 2692.

43 - G. J. M. VAN DER KERK, J. G. NOLTES & J. G. A. LUIJTEN - *Chem. and Ind.*, 1958, 1290.

44 - W. P. NEUMANN & H. NIERMANN.- *Ann. Chem.*, 1962, **653**, 164.

45 - W. P. NEUMANN.- *Angew. Chem.*, 1961, **73**, 542.

46 - H. G. KUIVILA & O. F. BEUMEL Jr.- *J. amer chem. Soc.*, 1961, **83**, 1246.

47 - G. P. MACK.- Brevet américain n° 2745820, *Chem. Abstr.*, 1957, **51**, 6219.

48 - W. P. NEUMANN.- *Angew. Chem.*, 1964, **76**, 849.

49 - H. G. KUIVILA.- Advances in organometallic chemistry, Academic Press, New-York, 1964, p. 47.

50 - M.S. KHARASCH, E. V. JENSEN & W. H. URRY.- *Sciences*, 1945, **102**, 128.

51 - L. H. SOMMER, E W. PIETRUSZA & F. C. WHITMORE.- *J. amer. chem. Soc.*, 1947, **69**, 188.

52 - C. A. BURKHARD & R. H. KRIEBLE.- *J. amer. chem. Soc.*, 1947, **69**, 2687.

53 - A. J. BARRY, L. de PREE, J. W. GILKEY & D. E. HOOK.- *J. amer. chem. Soc.*, 1947, **69**, 2916.

54 - H. GILMAN & J. EISCH.- *J. org. Chem.*, 1955, **20**, 763.

55 - R. FUCHS & H. GILMAN.- *J. org. Chem.*, 1957, **22**. 1009.

56 - G. J. M. VAN DER KERK, J. G. A. LUIJTEN & J. G. NOLTES.- *Chem. and Ind.*, 1956, 352.

57 - G. J. M. VAN DER KERK, J. G. NOLTES & J. G. A. LUIJTEN - *J. appl. Chem.*, 1957, 7, 356.

58 - G. J. M. VAN DER KERK & J. G. NOLTES.- *J. appl. Chem.*, 1959, 9, 106.

59 - J. G. NOLTES & G. J. M. VAN DER KERK.- Functionnaly substitued organotin compounds. Tin research Institute, Greenford, 1958, p. 19.

60 - W. P. NEUMANN, H. NIERMANN & R. SOMMER.- *Angew. Chem.*, 1961, **73**, 768.

61 - W. P. NEUMANN, H. NIERMANN & R. SOMMER.- *Ann. Chem.*, 1962, **659**, 27.

62 - W. P. NEUMANN & J. PEDAIN.- *Tetrahedron Letters*, 1964, **35-36**, 2461.

63 - W. P. NEUMANN & R. SOMMER.- *Angew. Chem.*, 1964, **76**, 52.

64 - W. P. NEUMANN, H. NIERMANN & B. SCHNEIDER.- *Angew. Chem.*, 1963, **75**, 790.

65 - R. CALAS, J. VALADE & J. C. POMMIER.- *C. R. Acad. Sci.*, 1962, **255**, 1450.

66 - M. PEREYRE & J. VALADE.- *C.R. Acad. Sci.*, 1964, **258**, 4785.

67 - H. C. CLARK & J. T. KWON.- *Canad. J. Chem.*, 1964, **42**, 1288.

68 - G. J. del FRANCO, P. RESNICK & C. R. DILLARD.- *J. organometallic . Chem.*, 1965, **4**, 57.

69 - L. GOODMAN, R. M. SILVERSTEIN & A. BENITEZ.- *J. amer. chem. Soc.*, 1957, 79, 3073.

70 - S. NOKABURA & S. KONOTSUNE.- *Bull. chem. Soc. Japan*, 1956, **29**, 322.

71 - W. P. NEUMANN & R. SOMMER.- *Ann. Chem.*, 1964, **675**, 10.

72 - A. J. LEUSINK & J. W. MARSMAN.- *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1965, **84**, 1123.

73 - J. VALADE & M. PEREYRE.- *Bull. Soc. chim.*, 1963, 951.

74 - G. J. M. VAN DER KERK & J. G. NOLTES.-*J. appl. Chem.*, 1959, 9, 176.

75 - G. J. M. VAN DER KERK & J. G. NOLTES.- *J. appl. Chem.*, 1959, 9, 113.

76 - *Organic Syntheses*. John WILEY and Sons, New-York, 1952, **32**, p. 5.

77 - J. C. POMMIER & J. VALADE.- *Bull. Soc. chim.*, 1963, 951.

78 - M. GUEDRAS.- *C. R. Acad. Sci.*, 1901, **133**, 1011.

79 - R. CALAS & N. DUFFAUT.- *C. R. Acad. Sci.*, 1957, **245**, 906.

80 - H. G. KUIVILA & O. F. BEUMEL Jr.- *J. amer. chem. Soc.*, 1958, **80**, 3798.

81 - J. G. NOLTES & G. J. M. VAN DER KERK.- *Chem. and Ind.*, 1959, 294.

82 - J. VALADE, M. PEREYRE & R. CALAS.- *C. R. Acad. Sci.*, 1961, **253**, 1216.

83 - J. VALADE. R. CALAS & M. PEREYRE.- *Bull. Soc. Chim.*, 1961, 2213.

84 - E. M. SMOLIN.- *Tetrahedron Letters*, 1961, 143.

85 - S. WEBER & E. I. BECKER.- *J. org. Chem.*, 1962, **27**, 1258.

86 - J. C. POMMIER & J. VALADE.- *Bull. Soc. chim.*, 1965, 975.

87 - W. P. NEUMANN & E. HEYMANN.- *Ann. Chem.*, 1965, **683**, 11.

88 - W. P. NEUMANN & E. HEYMANN.- *Angew. Chem.*, 1963, 75, 166.

89 - M. VILLANNEAU.- Thèse 3° Cycle. Bordeaux 1958.

90 - M. LESBRE & I. SEREE de ROCH.- *Bull. Soc. chim.*, 1956, 754.

91 - R. CALAS, M. L. JOSIEN, J. VALADE & M. VILLANNEAU.- *C. R. Acad. Sci.*, 1958, 247, 2008.

92 - J. C. MILEO.- Thèse 3° Cycle, Bordeaux, 1960.

93 - J VALADE, M. PEREYRE, J. C. POMMIER & R. CALAS.- XIX° Congrès International de Chimie pure et appliquée, Londres, 1963, Volume A Abstracts, p. 170.

94 - A. K. SAWYER.- *J. amer. chem. Soc.*, 1965, 87, 537.

95 - H. M. J. C. CREEMERS & J. G. NOLTES - *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1965, 84, 590.

96 - J. VALADE, M. PEREYRE, J. C. POMMIER & G. COLIN.- Travaux non publiés.

97 - D. CLEVERSON, J. J. P. STAUDINGER, D. FAULKNER & J. N. MILNE.- Brevet américain n° 2623892, *Chem. Abstr.*, 1953, 47, 3036.

98 - D. FAULKNER & J. N. MILNE - Brevet américain n° 2583419, *Chem. Abstr.*, 1953, 47, 146.

99 - G. P. MACK & E. PARKER.- Brevet américain n° 2626953, *Chem. Abstr.*, 1953, 47, 11224.

100 - G. P. MACK & E. PARKER.- Brevet américain n° 2700675, *Chem. Abstr.*, 1956, 50, 397.

101 - BAKELITE CORPORATION.- Brevet anglais n° 664133, *Chem. Abstr.*, 1952, 46, 11230.

102 - S. L. BURT.- Brevet américain n° 2583084, *Chem. Abstr.*, 1953, 47, 146.

103 - E. L. WEINBERG. Brevet américain n° 2796412, *Chem. Abstr.*, 1957, 51, 16537.

104 - M. F. SHOSTAKOVSKII. V. N. KOTRELEV. D. A. KOCHKIN, G. I. KUZNETSOVA, S. P. KALININA & V. V. BORISENKO.- *Zh. Priklad. Khim.*, 1958, 31, 1436.

105 - E. AMBERGER & M. R. KULA.- *Chem. Ber.*, 1963, 96, 2562.

106 - E. AMBERGER, M. R. KULA & J. LORBERTH.- *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 1964, 3, 138.

107 - K. JONES & M. F. LAPPERT.- *J. organometallic. Chem.* 1965, 3, 4

108 - G. P. MACK & E. PARKER.- Brevet américain n° 2727917, *Chem. Abstr.*, 1956, 50, 10761.

109 - J. VALADE & M. PEREYRE.- *C. R. Acad. Sci.*, 1962, 254, 3693.

110 - J. VALADE & M. PEREYRE.- *Bull. Soc. chim.*, 1962, 1533.

111 -J. VALADE,-Thèse, Bordeaux 1960.

112 - J. C. POMMIER & J. VALADE.- *C. R. Acad. Sci.*, 1965, 260, 4549.

113 - E. BROUSSE.- Thèse 3° Cycle, Bordeaux 1964.

114 - N. P. KHARITONOV B. N. DOLGOV & Y. I. KHUBODIN.- *Khim. i Prakt. Primenie Kremneorg. Soedinenii, Trudy Konf.*, Leningrad, 1958, 1, 217.

115 - J. I. BAUKOV, G. S. BURLACHENKO & I. F. LUTSENKO.- *J. organometallic Chem.*, 1965, 3, 478.

116 - C. EABORN.- *Organosilicon compounds*, Butterworths, London, 1960, p. 12.

117 - W. KIMEL & A. C. COPE.- *J. amer. chem. Soc.*, 1943, 65, 1992.

118 - F. ZEIDLER.- *Ann. Chem.*, 1877, **187**, 35.

119 - T. WEYL.- Les méthodes de la chimie organique. Dunod & Diant, Paris, 1919, 3, p. 766.

120 - F. B. LAFORGE, N. GREEN & W. A. GERSDORFF.- *J. amer. chem. Soc.*, 1948, **70**, 3707.

121 - M. PEREYRE & J, VALADE.- *Bull. Soc. chim.*, 1964, 1722.

122 - J. G. NOLTES & G. J. M. VAN DER KERK.-Functionnally substitued organotin compounds. Tin research Institute, Greenford, 1958, p. 33.

123 - M. PEREYRE & J. VALADE.- *Bull. Soc. chim.*, 1965, 2420.

124 - F. H. STROSS, J. M. MONGER & H. de V. FINCH.- *J. amer. chem. Soc.*, 1947, 69, 1627.

125 - V. GRIGNARD & M. FLUCHAIRE.- *Ann. Chim.*, 1928, **10**, 9.

126 - M. JULIA, S. JULIA & M. LANGLOIS.- *Bull. Soc. chim.*, 1965, 1007.

127 - N. D. CHERONIS & J.B. ENTRIKIN.- Identification of organic compounds. Interscience, New-York. 1963, p. 406.

128 - A. ROUVE & M. STOLL.- *Helv. Chim. Acta.*, 1947, 30, 2218.

129 - F. G. YOUNG, F. C. FROSTICK Jr, J. J. SANDERSON & C. R. HAUSER.- *J. amer. chem. Soc.*, 1950, **72**, 3635.

130 - A. N. NESMEYANOV I. F. LUTSENKO & S. V. PONOMAREV.- *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 1959, **124**, 1073.

131 - S. V. PONOMAREV & I. F. LUTSENKO.- *Zh. obshch. Khim.*, 1964, **34**, 3450.

132 - M. LESBRE & R. BUISSON.- *Bull. Soc. chim.*, 1957, 1204.

133 - A. N. NESMEYANOV & M. I. KABACHNIK.- *Zh. obshch. Khim.*, 1955, 25, 41.

134 - L. J. BELLAMY - The infra-red spectra of complex molecules. Methuen, London, 1958, 2° edition, p: 34.

135 - A. MARCHAND, J. MENDELSOHN & J. VALADE.- *C. R. Acad. Sci.*, 1964, 259, 1737.

136 - S. L. M. JACKMAN.- Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in organic chemistry Pergamon Press, New-york, 1959, p. 83 à 89 et 119 à 121.

137 - J. SATGE.- Thèse, Toulouse 1961.

138. - A. G. DAVIES & W. R. SYMES.- *Chem. communications*, 1965, 2, 25.

139 - B. H. GWYNN & F. DEGERING.- *J. amer. chem. Soc.*, 1942, 64, 2216.

140 - H. O. HOUSE & V. KRAMAR.- *J. org. Chem.*, 1963, **28**, 3362.

141 - VARIAN ASSOCIATES.- Spectra catalog., 1963. Volume I, Spectres n° 65 et 110.

142 - Synthèses organiques, Masson & Cie, Paris, 1935, p. 200.

143 - W. M. QUATTLEBAUM Jr & C. NOFFSINGER.- Brevet américain n° 2466737. *Chem. Abstr.*, 1949, **43**, 7037.

144 - J. M. SPRAGUE, L. J. BECKMAN & H. ADKINS.- *J. amer. chem. Soc.*, 1934, 56, 2665.

145 - J. VALADE, M. PEREYRE, B. BELLEGARDE & J. MENDELSOHN.- Travaux non publiés.

146 - J. VALADE, A. MARCHAND, J. MENDELSOHN, M. PEREYRE & B. BELLEGARDE.- Travaux non publiés.

147 - J. E. BALDWIN.- *J. org. Chem.*, 1065, **30**, 2423.

148 - A. J. LEUSINK & J. G. NOLTES.- *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1965, 84, 385.

149 - J. C. POMMIER, M. PEREYRE & J. VALADE.- *C. R. Acad. Sci.*, 1965, 260, 6397.

TABLE DES MATIÈRES

GENERALITES page 5

I - Techniques générales 7
A/ Dosage des éléments 7
B/ Constantes physiques 8
C/ Caractérisations physicochimiques 9

II - Composés organostanniques 10
A/ Nomenclature 10
B/ Choix des réactifs organostanniques 11
C/ Matières premières 12

PREMIERE PARTIE - REACTIONS D'HYDRURES DE TRIORGANOETAIN SUR DES DERIVES NON SATURES : ETHYLENIQUES FONCTIONNELS ET COMPOSES CARBONYLES 19

Chapitre I - Action des hydrures de triorganoétain sur les conposés éthyléniques 23

I - Etude bibliographique 23

II - Nature des produits formés 24
1°/ Sens de l'addition 24
2°/ Cas des organostanniques fonctionnels 25
3°/ Mécanisme 25

III - Synthèses de nouveaux composés organostanniques fonctionnels 26
1°/ Alcools -stanniques 26
2°/ Dérivés carbonylés organostanniques 28

Chapitre II - Action des hydrures organostanniques sur les carbonyles cétoniques et aldéhydiques 34

I - Etude bibliographique 34

II - Partie expérimentale 36
1°/ Action du triphénylstannane sur la cyclohexanone 36
2°/ Action du triphénylstananne sur les méthylcyclohexanones 37
3°/ Stéréochimie de la réduction 38
4°/ Conditions optimales de réduction 39
5°/ Résumé et conclusions 40

III - Mécanisme de l'action des stannanes sur les carbonyles cétoniques et aldéhydiques 41
1°/ Trialcoylstannanes 41
2°/ Triarylstannanes 42

DEUXIEME PARTIE - SYNTHESES ET PROPRIETES NOUVELLES DES ALCOXYTRIALCOYLETAINS 45

Chapitre I - Rappel des méthodes de synthèse des alcoxyorganoétains 48

Chapitre II - Nouvelles méthodes de synthèse des alcoxyétains : Transalcoxylation au moyen d'esters 50

I - Introduction 50

II - Partie expérimentale 51

III - Conclusions 54

Chapitre III - Sur la scission de la liaison Sn-O-C 56

I - Généralités 56

II - Scission de la liaison Sn-O-C par les chlorures d'acides 57

III - Scission de la liaison Sn-O-C par les anhydrides d'acides 58

IV - Scission de la liaison Sn-O-C par les acides organiques 60

V - Scission de la liaison Sn-O-C par les halogénosilanes 63
1°/ Réaction des alcoxytrialcoylétains avec les halogénosilanes 63
2°/ Réaction des énoxytrialcoylétains avec les halogénosilanes 64
3°/ Commentaires 66

VI - Scission de la liaison Sn-O-C par les organomagnésiens 67

VII - Résumé et conclusions 69

TROISIEME PARTIE - REACTIONS D'HYDRURES DE TRIORGANOETAINS AVEC LES CETONES ETHYLENIQUES NON CONJUGUEES 71

Généralités 73

I - Préparation des cétones γ-éthyléniques utilisées 74

II - Préparation des alcools γ-éthyléniques correspondants 76

Chapitre I - Réaction de l'hydrure de triphénylétain avec des cétones γ-éthyléniques 77

I - Hexène-1 one-5 77
A/ Influence de la température 77
B/ Catalyse par les radiations ultravioletes 80
C/ Résumé et commentaires des résultats obtenus 81

II - Heptène-2 one-6 82
A/ Influence de la température 82
B/ Catalyse par les radiations ultraviolettes 83
C/ Résumé et commentaires des résultats obtenus 83

III - Méthyl-2 heptène-2 one-6 84
A/ Influence de la température 84
B/ Résumé et commentaires des résultats obtenus 85

Chapitre II - Réaction de l'hydrure de tributylétain avec des cétones γ-éthyléniques 86

I - Hexène-1 one-5 86

II - Heptène-2 one-6 89

III - Méthyl-2 heptène-2 one-6 93

IV - Conclusions 97

QUATRIEME PARTIE - REACTIONS D'HYDRURES DE TRIORGANOETAIN AVEC LES CETONES ETHYLENIQUES CONJUGUEES 99

Généralités 101

Chapitre I - Réactions de l'hydrure de triphénylétain avec les cétones α-éthyléniques 105

I - Oxyde de mésityle 105

II - Phorone 108

III - Dihydrophorone 109

IV - Méthylpropènylcétone 110

V - Méthylvinylcétone 110

VI - Conclusions 112

Chapitre II - Réactions de l'hydrure de tributylétain avec les cétones α-éthyléniques

I - Oxyde de mésityle 113
A/ Etude analytique 114
B/ Structure du produit d'addition 117
1°- par voie chimique 117
2°- par les méthodes physicochimiques 122
C/ Conclusions 126

II - Phorone 127

III - Dihydrophorone 129

IV - Méthylpropènylcétone 133

V - Méthylvinylcétone 138
VI - Diméthylacroléine 140
VII - Conclusions 144

CINQUIEME PARTIE - DERIVES C- ou O-STANNIQUES : CONFIRMATION DE STRUCTURE ET MECANISMES D'OBTENTION 147

Introduction 149

Chapitre I - Esters d'énols 151

I - Méthodes de préparation 151
1°/ Méthode organique 151
2°/ Méthode organométallique 152

II - Etude de l'isomérie cis-trans dans les esters d'énols 152
1°/ Convention de nomenclature 152
2°/ Etablissement des structures géométriques 154

III - Partie expérimentale 157
1°/ Acétate d'isopropènyle 157
2°/ Acétate de cyclohexènyle 157
3°/ Acétates des énols de l'isobutylméthylcétone 157
4°/ Acétates des énols de la méthylpropylcétone 162
5°/ Acétates de l'énol de l'isovaléraldéhyde 166

Chapitre II - Transalcoxylation des esters d'énols par le méthoxytributylétain 170

I - Transalcoxylation de l'acétate d'isopropènyle 170

II - Transalcoxylation de l'acétate de cyclohexènyle 171

III - Transalcoxylation des acétoxy-2 méthyl-4 pentènes-2 173

IV - Transalcoxylation des acétoxy-2 pentènes-2 175

V - Transalcoxylation des acétoxy-1 méthyl-3 butènes-1 177

Chapitre III - Mécanismes d'obtention des dérivés C- ou O-stanniques 180

I - Par réaction de transalcoxylation 180

II - Par action des hydrures organostanniques sur les cétones α-éthyléniques 183

Appendice

RESUME ET CONCLUSIONS 187

BIBLIOGRAPHIE

2ème Thèse : Proposition donnée par la Faculté :

MISE AU POINT SUR LES CINETIQUES DE POLYMERISATION

Vu.
Le Doyen : R. CALAS

novembre 1965

Vu et Permis d'imprimer
Le Recteur : J. BABIN

novembre 1965